



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 2 7 2 6
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 0 2 7 2 6]

出 願 人 コニカミノルタエムジー株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 5 7 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2589116

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498 501
G03C 1/20
G03C 1/42

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカメディカルアンドグラフィック株式会社内

【氏名】 ソク マン ホー キムラ

【特許出願人】

【識別番号】 303000420

【氏名又は名称】 コニカメディカルアンドグラフィック株式会社

【代表者】 河浦 照男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201571

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

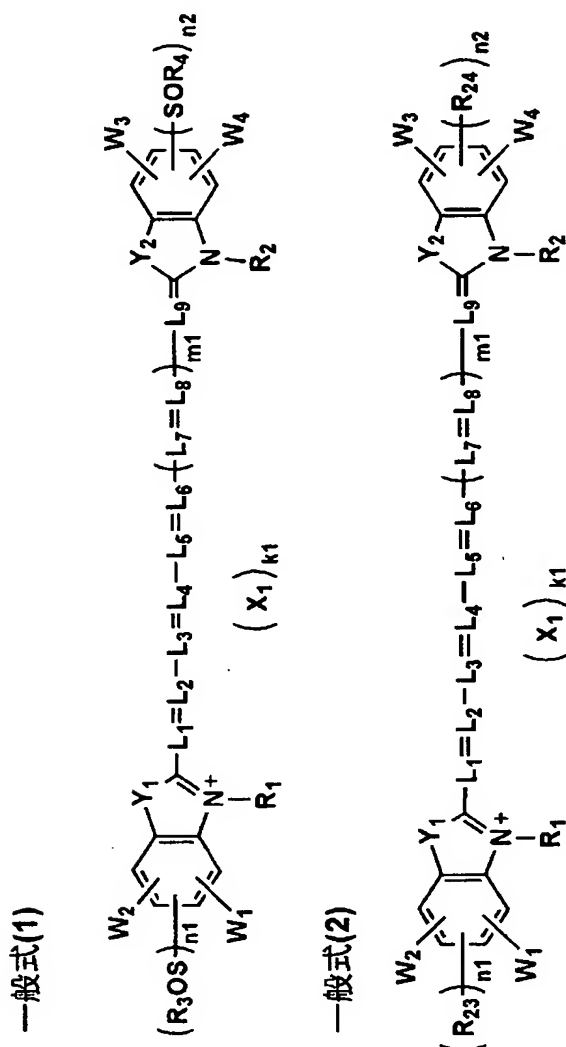
【書類名】 明細書

【発明の名称】 銀塩光熱写真ドライイメージング材料及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子と感光性ハロゲン化銀粒子を含む感光性乳剤、銀イオン還元剤、バインダー及び架橋剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光性ハロゲン化銀粒子が下記一般式(1)で表される増感色素と下記一般式(2)で表される増感色素の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化 1】



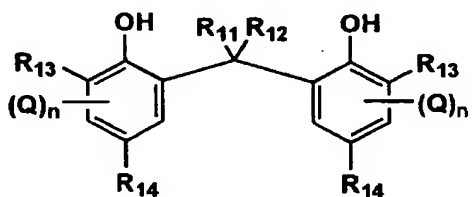
(式中、 Y_1 及び Y_2 は、各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、または $-CH$

=CH-基を表し、 $L_1 \sim L_9$ は各々、メチン基を表す。 R_1 、 R_2 は各々、脂肪族基を表す。 R_3 、 R_4 、 R_{23} 及び R_{24} は各々、低級アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 は各々、水素原子、置換基、或いは W_1 と W_2 、 W_3 と W_4 の間で結合して縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。或いは R_3 と W_1 、 R_3 と W_2 、 R_{23} と W_1 、 R_{23} と W_2 、 R_4 と W_3 、 R_4 と W_4 、 R_{24} と W_3 、 R_{24} と W_4 の間で結合して5員、6員の縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 X_1 は分子内の電荷を相殺するに必要なイオンを表し、 k_1 は分子内の電荷を相殺するに必要なイオンの数を表す。 m_1 は0又は1を表す。 n_1 及び n_2 は各々、0、1又は2を表す。但し、 n_1 と n_2 は同時に0とはならない。)

【請求項2】 感光性ハロゲン化銀粒子を含む感光性乳剤が下記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化2】

一般式(3)



(式中、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立に水素原子、3～10員の非芳香族環状基、又は5～6の芳香族環状基を表す。 R_{13} 及び R_{14} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、 Q はベンゼン環上に置換可能な基を表し、 n は0～2の整数を表す。 Q が複数の場合、各々の Q は同じでも異なっても良い。)

【請求項3】 感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されることを特徴とする請求項1又は2に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項4】 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子の合成時に感光性ハロゲ

ン化銀粒子が存在しないで、合成後感光性ハロゲン化銀粒子と混合して、感光性乳剤を調製することを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、600～900 nm の赤～赤外域レーザ光で露光して画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 6】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、露光面と走査レーザ光のなす角度が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機で露光することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】 走査レーザ光を、縦マルチであるレーザ走査露光機で露光することを特徴とする請求項 5 に記載の画像形成方法。

【請求項 8】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を露光した後、80～200℃で加熱し、5～15秒で迅速現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低カブリ、高感度、高カバーリングパワーで、かつ銀色調、保存安定性に優れた感光性乳剤層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料（以下、「光熱写真材料」とも記す）及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

写真系の多くに J 凝集性シアニン色素類が用いられている。これらの色素は、ハロゲン化銀乳剤に吸着して、その縁部でぎっしり詰めこまれて、色素分子の表面配置数の最大化を可能ならしめると考えられている。しかし、単層の色素は、J 凝集したシアニン色素と同程度の高い吸光係数を示す色素でさえも、単位面積当りの色素に衝突した光のわずかな部分しか吸収しない。平板状粒子の乳剤が出現した結果、粒子の表面積が増大したため、粒子表面の色素は着量を増加させることが可能になった。しかし、ほとんどの写真系では、利用可能な光のすべてが

収集されるわけではないのが実情である。

【0003】

乳剤粒子の吸収断面積を増大させると写真感度を高めることになる。こうした必要性は、カラーネガティブ写真要素のイエロー層をブルー増感する際に特に大きい。これは、入射するブルー光がすべて、実際の多層フィルムの一般的なブルー感性乳剤によって吸収されるわけではないからである。この層の写真感度を高めることによって、カラーと画像の品質を改善することができる。

【0004】

より大きい光吸収を達成する一つの方法は、個々の粒子に組み合わされる分光増感色素の量を、色素の単層被覆量より増やす方法が提案され、記載されて（例えば、非特許文献1参照。）いる。一つの方法は、二つの色素発色団が結合基によって共有結合されている分子を合成する方法（例えば、特許文献1～6参照。）である。この方法は、これら二種の色素が結合されると、互いの性能を妨害しあって、例えばハロゲン化銀の粒子に適正に凝集しないかまたは吸着しないことがあるという欠点をもっている。

【0005】

類似の方法で、シアニン色素が、ポリ-L-リシンに結合されているいくつもの色素集合体が合成（例えば、特許文献7参照。）された。これらの重合体は、ハロゲン化銀乳剤と組み合わせることができたが、増感は不十分になりがちで、またこの系の色素汚染（増感色素が処理後に残留することによる望ましくないDmixの増加）はひどく、許容しがたいものであった。

【0006】

異なる方策として、互いに結合されていない二種の色素を使用する方法がある。この方法では、これら色素は続けて添加することが可能で互いに妨害する可能性が少ない。宮坂らは、吸着性増感色素で分光増感した乳剤を有するハロゲン化銀写真要素であって、当該要素のゼラチン相に存在する非吸着性発光色素を組み合わせ使用したものを開示して（例えば、特許文献8、9参照。）いる。Steigerらは、吸着性増感色素で分光増感した乳剤を有するハロゲン化銀写真要素であって、ゼラチンに結合する第二色素を組み合わせ使用したものを開示

して（例えば、特許文献 1 0、1 1 参照。）いる。これらの方法にまつわる問題は、粒子に吸着されない色素が粒子表面に吸着した色素に著しく接近していない限り（間隔が 5 0 Å 未満でない限り）、効率的なエネルギー伝達が起こらないという（例えば、非特許文献 2 参照。）ことである。これらの系における、粒子から離れた色素の大部分は、ハロゲン化銀粒子に対してエネルギーを伝達するのに十分に近接しておらず、むしろ、光を吸収してフィルター色素として作用するため、感度低下をもたらす。この方法に関する問題のすぐれた分析結果が記載されて（例えば、非特許文献 3 参照。）いる。

【0 0 0 7】

より有用性の高い方法として、二種以上の色素に、ハロゲン化銀粒子表面に対し複数の層を形成させる方法がある。P e n n e r（例えば、非特許文献 4 参照。）と G i l m a n（例えば、特許文献 5 参照。）は、乳剤粒子表面のシアニン色素量が単層レベルよりも高くなると述べている。これらのケースでは、外部色素層が内部色素層（ハロゲン化銀粒子に吸着された層）よりも長い波長側の光を吸収した。B i r dらは、同様の系を開示して（例えば、特許文献 1 2 参照。）いる。外部色素層は内部色素層よりも短い波長側の光を吸収することが必要であった。従来の色素層状化法に伴う問題は、当該色素層によって得られる増感エンベロープが非常に幅広いものになってしまうことであった。このため、例えば同一の色記録に含まれるハロゲン化銀粒子がグリーン光にもレッド光にも感光するので色再現性が不十分になってしまう。

【0 0 0 8】

山下らは、二種以上のシアニン色素を使用してハロゲン化銀乳剤表面に複数の色素層を形成させることを開示して（例えば、特許文献 1 3 参照。）いる。これらの色素には、その色素の窒素原子を介して当該発色団に結合した少なくとも一つの芳香族置換基または複素環式芳香族置換基が必要である。このような置換基は、処理後に大量の色素が残留して（色素汚染）、D - m i nを増大させる可能性があるため望ましくない。本発明者らは、このことが不必要であり、いずれの色素も、その窒素原子を介して発色団に結合した少なくとも一つの芳香族置換基または複素環式芳香族置換基を必要としないことを見出した。本発明の色素は写

真感度を向上させる。

【0009】

Yasuhiraらは、カチオン性モノメチン色素とアニオン性モノメチン色素で分光増感された内部潜像型ハロゲン化銀写真乳剤を開示して（例えば、特許文献14参照。）いる。山下らは、ハロゲン化銀乳剤上に、アニオン色素とカチオン色素（これらのどちらも電荷が2より大きい）を含有することを特徴とする複数の色素層を、2種以上の色素を使って形成させることを開示して（例えば、特許文献15参照。）いる。

【0010】

しかし、上記の諸方法は、感度を増大するには十分でない。したがって、別の技法が要求されている。

【0011】

従来、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザ・イメージャーやレーザ・イメージセッターにより効率的な露光が可能で、かつ高解像度で鮮明な黒色画像形成することができる写真技術用途の光熱イメージング材料に関する技術が必要とされている。

【0012】

上記に係る技術は既の開示されて（例えば、特許文献16、17、非特許文献6、7参照。）おり、詳しくは、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀及び還元剤を含有する熱現像銀塩感光材料（本発明でいう光熱写真材料と同義）が知られている。この熱現像銀塩感光材料では、溶液系現像処理薬品を一切使用しないので、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる。

【0013】

光熱写真材料では、還元可能な銀源（有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（ハロゲン化銀）及び還元剤を、通常、（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。光熱写真材料は、常温で安定であるが、露光後、高温に加

熱した場合に、還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は、露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対称をなし、画像の形成がなされる。

【0014】

光熱写真材料では、通常、還元可能な銀源として有機酸銀塩を用いており、この有機酸銀塩は、水溶性銀化合物と有機酸を混合することで得られている。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）を加えて、有機酸アルカリ金属塩ソープ（ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウム等）を作製した後、コントロールドダブルジェットにより、ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩を生成している。

【0015】

しかしながら、このような製造過程で、全ての有機酸を有機銀にすることは困難であり、少なからず原料である有機酸が不純物として残存してしまう。更に、露光後高温に加熱した場合に、還元可能な銀源（酸化剤として作用する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀を生成するが、この反応に伴い、有機銀が有機酸となり生成して来る。又、光変色を防止するために、有機酸を更に添加することが開示されているが、これらの多量の有機酸が膜中に存在する場合、膜自体が柔軟化してしまい、傷が付き易くなってしまう問題点があり（例えば、特許文献18参照。）、この現象は感光層がより薄膜化されることにより、益々大きな問題となって来た。

【0016】

通常、光熱写真材料は、支持体上に1層の画像形成層（感光層とも言う）と、1層の非感光層である保護層から成る2層の機能層が設けられている。少ない塗布銀量で高画像濃度が得られる光熱写真材料は、製造者にとって極めて関心の強いものである。その理由は、一定の光学濃度を保つために必要な銀量が節約されることにより、塗布に必要な感光性乳剤量が低減し、塗布及び乾燥に対する負荷が減り、その結果、生産性の向上を達成することができる。更には、塗布銀量の低減に伴い、光熱写真材料のコストダウンが可能となる。しかしながら、銀量を

削減すると共に写真性能を維持又は向上することは、光熱写真材料の設計上、極めて困難であり、また上記課題も感光層等の薄膜化に伴い大きな問題となり、これらの関係を改良する有効な技術開発が求められて来た。

【 0 0 1 7 】

更に、光熱写真材料、特に医療用レーザイメージャー用の写真材料として用いた場合、医療診断用の出力画像に関しては、冷調の画像特性の方が、レントゲン写真の判読者にとって、よりの確な記録画像の診断観察結果が得易いと言われている。冷調である画像とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であり、温調な画像調子とは黒画像が褐色味を帯びた温黒調であることを言う。上記課題に対し、銀画像の色調を調整する技術としては、光熱写真材料中や支持体中に色素を含有させることが一般に知られており、更に、調色剤も当業界において周知（例えば、特許文献 1 9 ～ 2 2 参照。）である。しかしながら、これらの改良手段では、医療用画像に求められる色調としては依然として不十分であり、特に医療診断性の向上の為には、更なる改良が望まれるが、未だ有効な改良技術が見出されていないのが現状である。

【 0 0 1 8 】

【非特許文献 1】

G. R. B i r d, P h o t o g r. S c i. E n g.

1 8 卷 5 6 2 頁 1 9 7 4 年

【 0 0 1 9 】

【特許文献 1】

米国特許第 2, 5 1 8, 7 3 1 号明細書

【 0 0 2 0 】

【特許文献 2】

米国特許第 3, 9 7 6, 4 9 3 号明細書

【 0 0 2 1 】

【特許文献 3】

米国特許第 3, 7 9 6, 6 4 0 号明細書

【 0 0 2 2 】

【特許文献 4】

米国特許第 3, 6 2 2, 3 1 6 号明細書

【0 0 2 3】

【特許文献 5】

特開昭 6 4 - 9 1 1 3 4 号公報 (特許請求の範囲)

【0 0 2 4】

【特許文献 6】

欧州特許第 5 6 5, 0 7 4 号明細書

【0 0 2 5】

【特許文献 7】

米国特許第 4, 9 5 0, 5 8 7 号明細書

【0 0 2 6】

【特許文献 8】

欧州特許第 2 7 0 0 7 9 号明細書

【0 0 2 7】

【特許文献 9】

欧州特許第 2 7 0 0 8 2 号明細書

【0 0 2 8】

【特許文献 1 0】

米国特許第 4, 0 4 0, 8 2 5 号明細書

【0 0 2 9】

【特許文献 1 1】

米国特許第 4, 1 3 8, 5 5 1 号明細書

【0 0 3 0】

【非特許文献 2】

T. F o e r s t e r, D i s c. F a r a d a y S o c.

2 7 卷 7 頁 1 9 5 9 年

【0 0 3 1】

【非特許文献 3】

Steigerら、Photogr. Sci. Eng.,
27巻59頁1983年

【0032】

【非特許文献4】

Penner, Photograph. Sci. Eng.,
21巻32頁1977年

【0033】

【非特許文献5】

Gilman, Photogr. Sci. Eng.,
20巻97頁1976年

【0034】

【特許文献12】

米国特許第3,622,316号明細書

【0035】

【特許文献13】

欧州特許願公開第838719A2号明細書

【0036】

【特許文献14】

米国特許第4,518,689号明細書

【0037】

【特許文献15】

特開平10-171058号公報 (特許請求の範囲)

【0038】

【特許文献16】

米国特許第3,152,904号明細書

【0039】

【特許文献17】

米国特許第3,457,075号明細書

【0040】

【非特許文献 6】

D. H. K l o s t e r b o e r ; T h e r m a l l y
P r o c e s s e d S i l v e r S y s t e m s

【0041】

【非特許文献 7】

I m a g i n g P r o c e s s e s a n d M a t e r i a l s
N e b l e t t e 第 8 版、S t u r g e、V. W a l w o r t h、
A. S h e p p 編集、279 頁、1989 年

【0042】

【特許文献 18】

特開昭 50-57619 号公報 (特許請求の範囲)

【0043】

【特許文献 19】

米国特許第 4, 123, 282 号明細書

【0044】

【特許文献 20】

米国特許第 3, 994, 732 号明細書

【0045】

【特許文献 21】

米国特許第 3, 846, 136 号明細書

【0046】

【特許文献 22】

米国特許第 4, 021, 249 号明細書

【0047】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高感度で低カブリ、かつ画質安定性に優れた感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料を提供することであり、特に、長期間保存された場合でも高感度及び低カブリを維持できる銀塩光熱写真ドライイメージング材料を提供することにある。

【0048】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0049】

1. 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子と感光性ハロゲン化銀粒子を含む感光性乳剤、銀イオン還元剤、バインダー及び架橋剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光性ハロゲン化銀粒子が前記一般式(1)で表される増感色素と前記一般式(2)で表される増感色素の少なくとも1種を含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0050】

2. 感光性ハロゲン化銀粒子を含む感光性乳剤が前記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴とする前記1に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0051】

3. 感光性ハロゲン化銀粒子が化学増感を施されることを特徴とする前記1又は2に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0052】

4. 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子の合成時に感光性ハロゲン化銀粒子が存在しないで、合成後感光性ハロゲン化銀粒子と混合して、感光性乳剤を調製することを特徴とする前記1、2又は3に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0053】

5. 前記1～4のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、600～900nmの赤～赤外域レーザ光で露光して画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0054】

6. 前記1～4のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、露光面と走査レーザ光のなす角度が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機で露光することを特徴とする画像形成方法。

【0055】

7. 走査レーザ光を、縦マルチであるレーザ走査露光機で露光することを特徴とする前記5に記載の画像形成方法。

【0056】

8. 前記1～4のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を露光した後、80～200℃で加熱し、5～15秒で迅速現像することを特徴とする画像形成方法。

【0057】

本発明を更に詳しく説明する。はじめに、本発明に係る前記一般式(1)と一般式(2)で表される増感色素について説明する。

【0058】

前記一般式(1)及び(2)において、 R_1 及び R_2 で示される脂肪族基としては、例えば、炭素原子数1～10の分岐或は直鎖のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、i s o-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基等)、炭素原子数3～10のアルケニル基(例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等)、炭素原子数7～10のアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基等)が挙げられる。上述した基は、更に、低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、ビニル基、アリール基(例えば、フェニル基、p-トリル基、p-ブロモフェニル基等)、トリフルオロメチル基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等)、シアノ基、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、ビスカルボキシメチルアミノ基等)、アリール基(例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等)、複素環基(例えば、テトラヒドロフルフリル、2-ピロリジノン-1-イル基等)、アシル基(

例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、ウレイド基(例えば、ウレイド基、3-メチルウレイド基、3-フェニルウレイド基等)、チオウレイド基(例えば、チオウレイド基、3-メチルチオウレイド基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、複素環チオ基(例えば、2-チエニルチオ基、3-チエニルチオ、2-イミダゾリルチオ基等)、カルボニルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基等)、チオアミド基(例えば、チオアセトアミド基、チオベンゾイルアミノ基等)等の基、あるいは、例えば、スルホ基、カルボキシ基、ホスフォノ基、スルファート基、ヒドロキシ基、メルカプト基、スルフィノ基、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N, N-テトラメチレンカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N, N-3-オキサペンタメチレンアミノスルホニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド基等)、スルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アシルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アシルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、スルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)、等の親水性の基で置換されていても良い。これら親水性の基を置換した脂肪族基の具体的例としては、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシペンチル、3-スルファートブチル、3-スルホプロピル、2-ヒドロキシー3-スルホプロピル基、4-スルホブチル、5-スルホペンチル、3-スルホペンチル、3-スルフィノブチル、3-ホスフォノプロピル、ヒドロキシエチル、N-メタンスルホニルカルバモイルメチル、2-カルボキシー2-プロペニル、o-スルホベンジル、p-スルホフェネチル、p-カルボキシベンジル等の各基が挙げられる。

【0059】

R₃、R₄、R₂₃及びR₂₄で表される低級アルキル基としては例えば、アルキル基として炭素数5以下の直鎖、分岐の基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基などが挙げられる。シクロアルキル基としては例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基などが挙げられる。アルケニル基としては例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等が挙げられ、アラルキル基としては例えば、ベンジル基、フェネチル基、p-メトキシフェニルメチル基、o-アセチルアミノフェニルエチル基などが挙げられ、アリール基としては置換、非置換のものを含み、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、1-ナフチル基、o-トリル基、o-メトキシフェニル基、m-クロロフェニル基、m-ブロモフェニル基、p-トリル基、p-エトキシフェニル基などの基が挙げられ、複素環基としては置換、非置換のものを含み、例えば、2-フリル基、5-メチル-2-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-イミダゾリル基、2-メチル-1-イミダゾリル基、4-フェニル-2-チアゾリル基、5-ヒドロキシー-2-ベンゾチアゾリル基、2-ピリジル基、1-ピロリル基などの基が挙げられる。これらの各基には低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基等）、低級アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等）、アリール基（例えば、フェニル基トリル基、クロロフェニル基等）メルカプト基、低級アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等）等の基が置換できる。或いはR₃とW₁、R₃とW₂、R₂₃とW₁、R₂₃とW₂、R₄とW₃、R₄とW₄、R₂₄とW₃、R₂₄とW₄の間で結合して5員、6員の縮合環を形成するのに必要な非金属原子群のときが特に好ましい。

【0060】

W₁~W₄で各々、示される置換基は具体的には、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基等）、アリール基（単環並びに多環のものを含み、例えば、フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（例えば、チエニル、フリル、ピリジル、カルバゾリル、ピロリル、インドリル等の各基）、ハロゲ

ン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、ビニル基、アリール基（例えば、フェニル基、p-トリル基、p-ブロモフェニル基等）、トリフルオロメチル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、ビスカルボキシメチルアミノ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等）、複素環基（例えば、テトラヒドロフルフリル、2-ピロリジノン-1-イル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基等）、ウレイド基（例えば、ウレイド基、3-メチルウレイド基、3-フェニルウレイド基等）、チオウレイド基（例えば、チオウレイド基、3-メチルチオウレイド基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基等）、ヒドロキシ基、スチリル基等が挙げられる。

【0061】

これらの基にはR₁等で示される脂肪族基の説明で挙げた基が置換でき、置換されたアルキル基の具体例としては、例えば、2-メトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、3-エトキシカルボニルプロピル、2-カルバモイルエチル、2-メタンスルホニルエチル、3-メタンスルホニルアミノプロピル、ベンジル、フェネチル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、アリル、2-フリルエチル等の各基が挙げられ、置換されたアリール基の具体例としては、例えば、p-カルボキシフェニル、p-N, N-ジメチルアミノフェニル、p-モルフォリノフェニル、p-メトキシフェニル、3, 4-ジメトキシフェニル、3, 4-メチレンジオキシフェニル、3-クロロフェニル、p-ニトロフェニル等の各基が挙げられ、置換された複素環基の具体例としては、例えば、5-クロロ-2-ピリジル、5-エトキシカルボニル-2-ピリジル、5-カルバモイル-2-ピリジル等の各基が挙げられる。

【0062】

W₁とW₂、W₃とW₄、R₃とW₁、R₃とW₂、R₂₃とW₁、R₂₃とW₂、R₄とW₃

、 R_4 と W_4 、 R_{24} と W_3 、 R_{24} と W_4 の間が各々、互いに連結して形成することができる縮合環としては、例えば、5員、6員の飽和又は不飽和の縮合炭素環が挙げられる。これらの縮合環上には任意の位置に置換することができ、これら置換される基としては前述の脂肪族基に置換できる基で説明した基が挙げられる。

【0063】

前記一般式(1)及び(2)に於いて、 $L_1 \sim L_9$ で示されるメチン基は各々、独立に置換もしくは未置換メチン基を表す。置換される基の具体例としては、置換もしくは無置換の、低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、i s o -プロピル基、ベンジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等)、アリアルオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基等)、アリアル基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p -トリル基、o -カルボキシフェニル基等)、 $-N(V_1, V_2)$ 、 $-SR$ 又は複素環基(例えば、2 -チエニル基、2 -フリル基、 N, N' -ビス(メトキシエチル)バルビツール酸基等)を表す。ここで R は前述したような低級アルキル基、アリアル基又は複素環基を表し、 V_1 と V_2 は各々、置換もしくは無置換の、低級アルキル基又はアリアル基を表し、 V_1 と V_2 とは互いに連結して5員又は6員の含窒素複素環を形成することもできる。また、メチン基はお互いに隣接するメチン基同士、或いは一つ隔たったメチン基と互いに連結して5員又は6員環を形成することができる。

【0064】

前記一般式(1)及び(2)で示される化合物に於いて、カチオン或いはアニオンの電荷を有する基が置換されている場合には各々、分子内の電荷が相殺するように当量のアニオン或いはカチオンで対イオンが形成される。例えば、 X_1 、で各々、示される分子内の電荷を相殺するに必要なイオンに於いてカチオンの具体例としては、プロトン、有機アンモニウムイオン(例えば、トリエチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等の各イオン)、無機カチオン(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等の各カチオン)が挙げられ、酸アニオンの具体例としては例えば、ハロゲンイオン(例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン等)、p -トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4 フッ化ホウ素イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、メタンスルホン酸イ

オン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

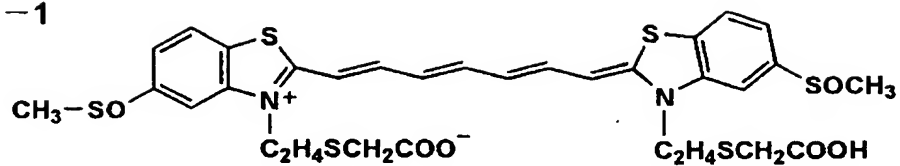
【 0 0 6 5 】

以下に、上記一般式（１）及び（２）で表される感光色素の代表的なものを示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

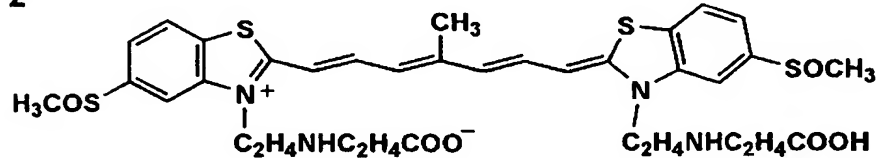
【 0 0 6 6 】

【化 3】

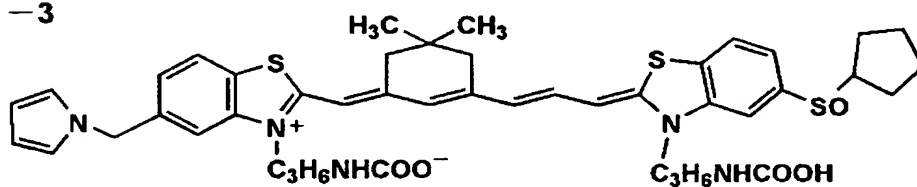
1-1



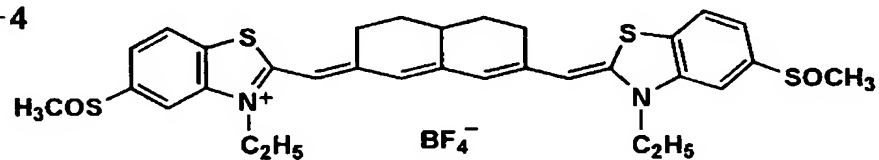
1-2



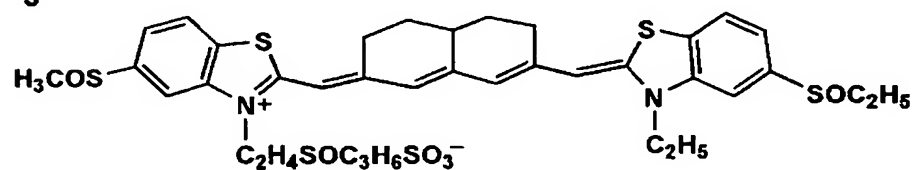
1-3



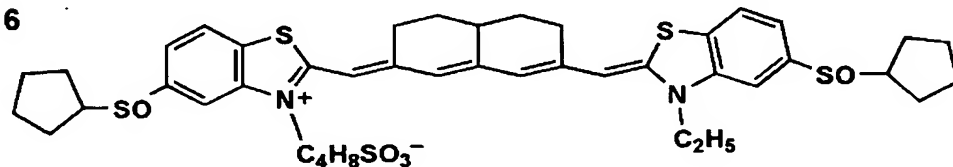
1-4



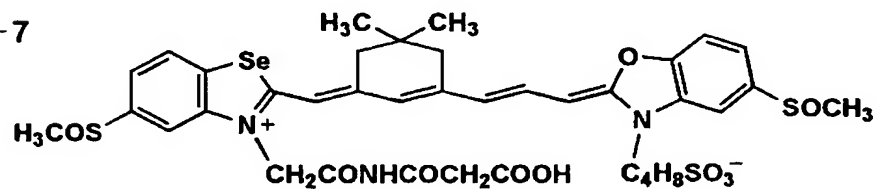
1-5



1-6

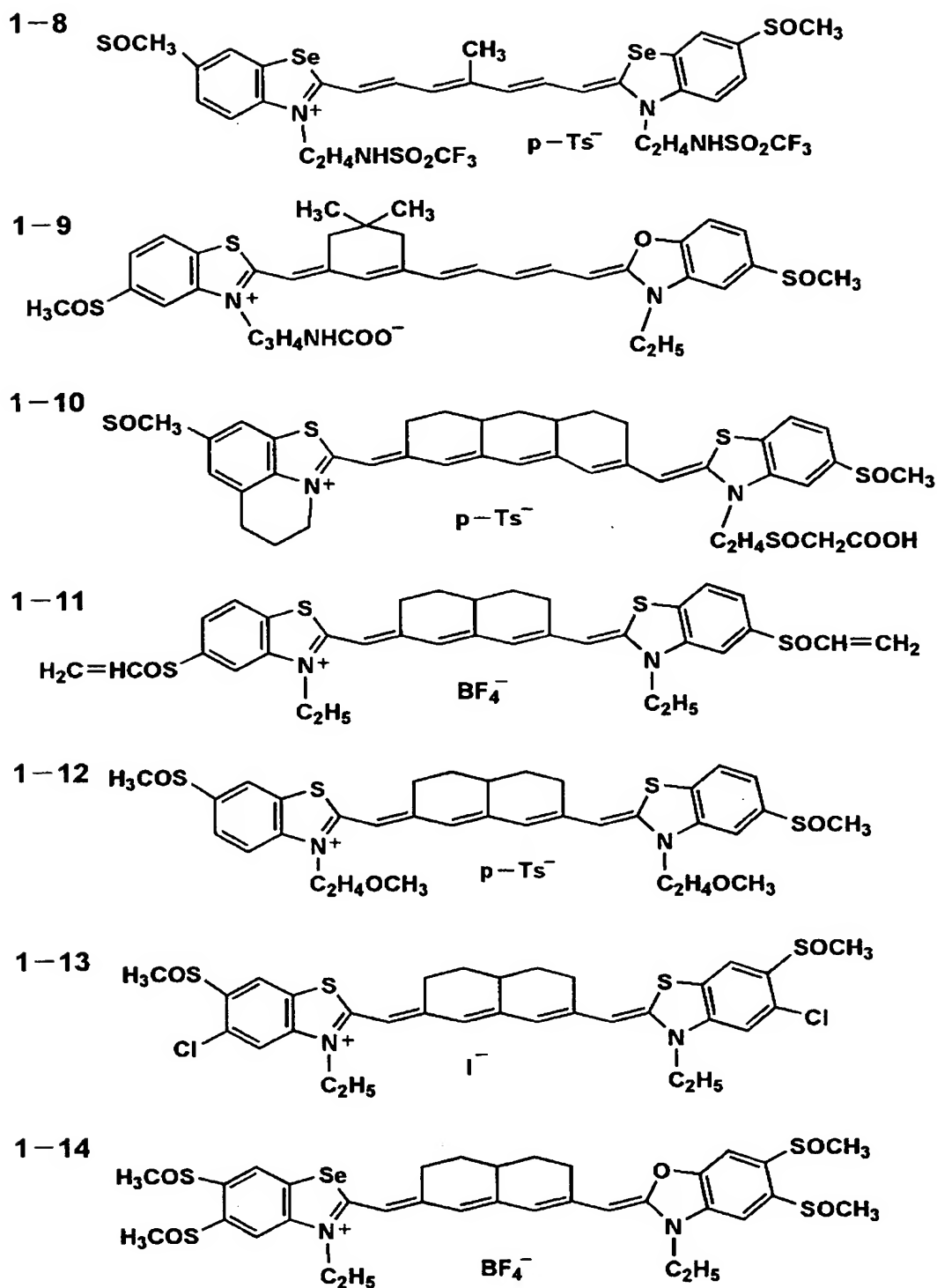


1-7



【0067】

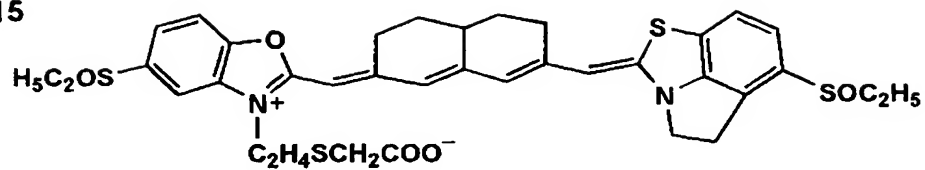
【化 4】



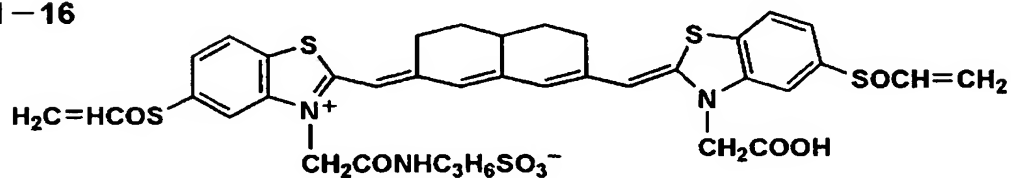
【0068】

【化 5】

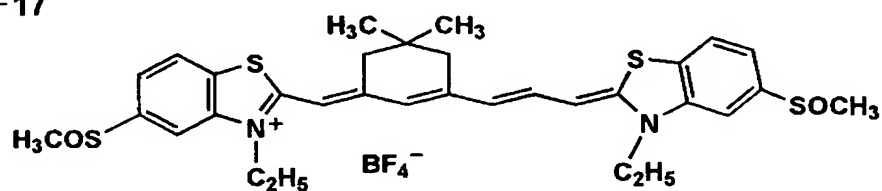
1-15



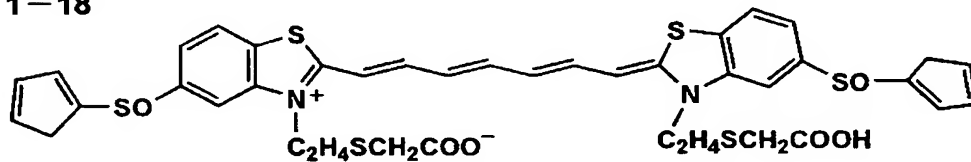
1-16



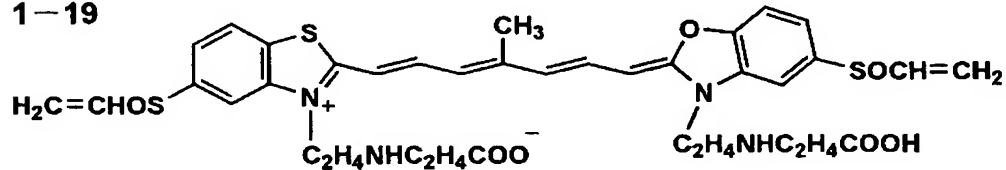
1-17



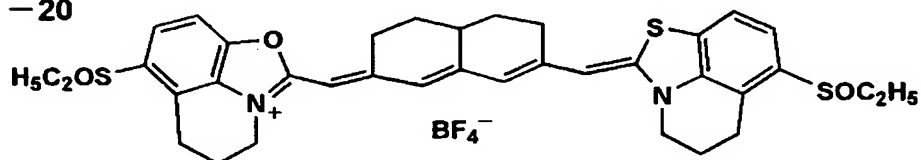
1-18



1-19



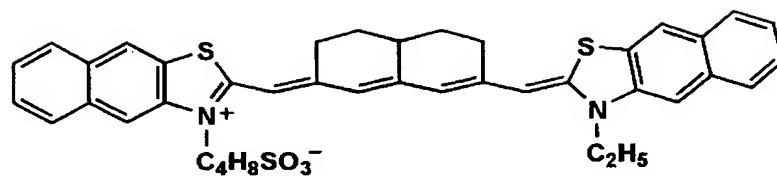
1-20



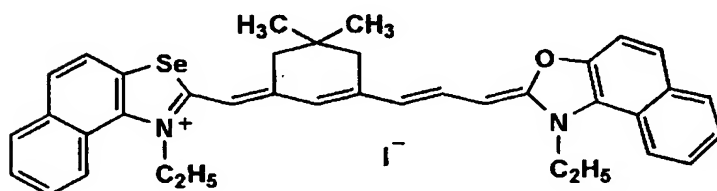
【0069】

【化 6】

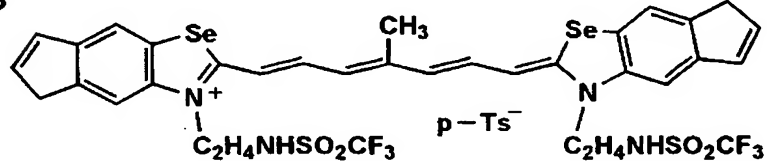
2-1



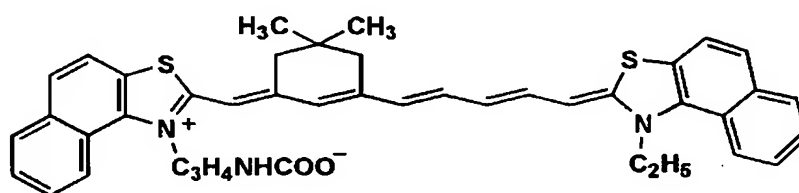
2-2



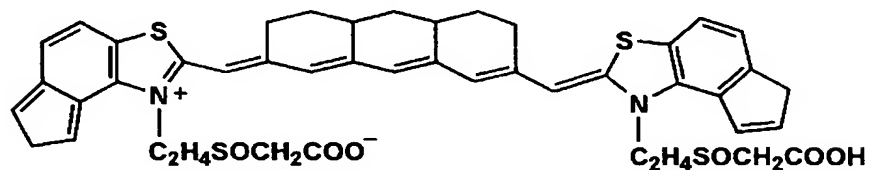
2-3



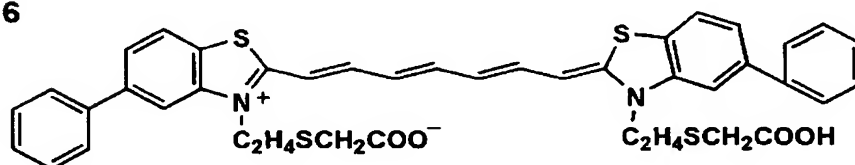
2-4



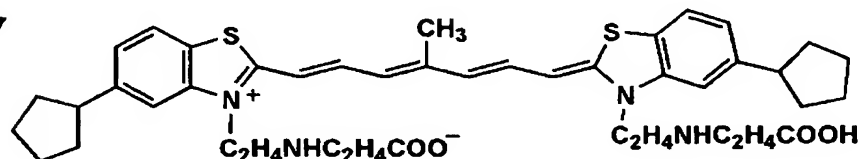
2-5



2-6



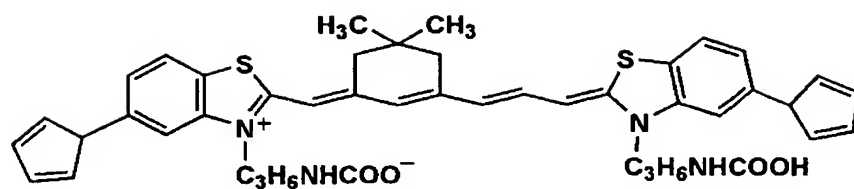
2-7



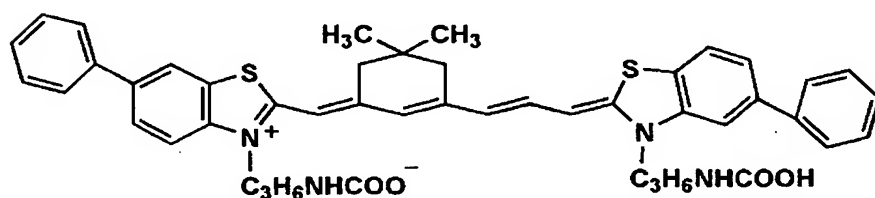
【0070】

【化 7】

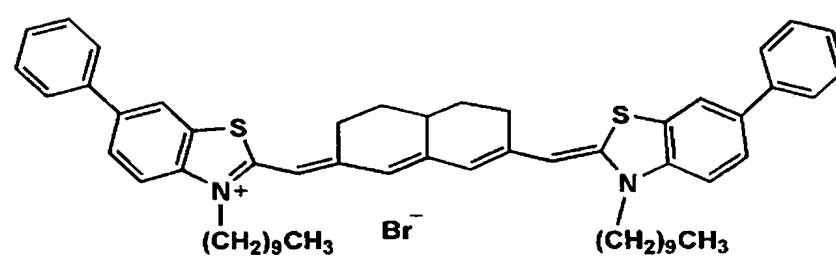
2-8



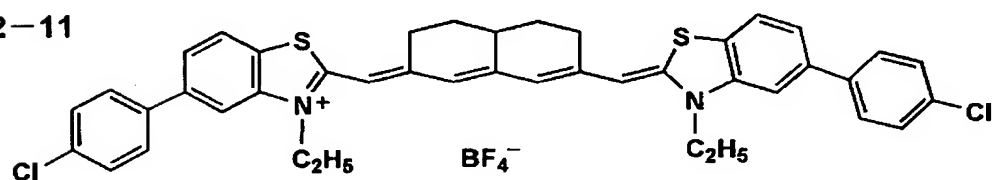
2-9



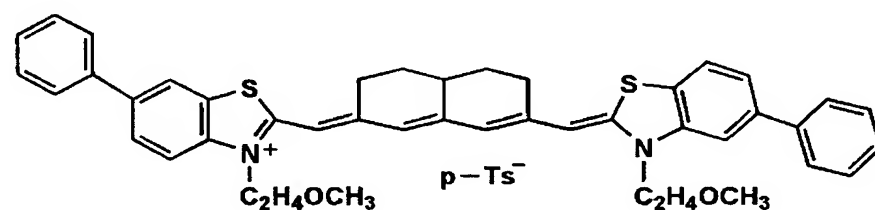
2-10



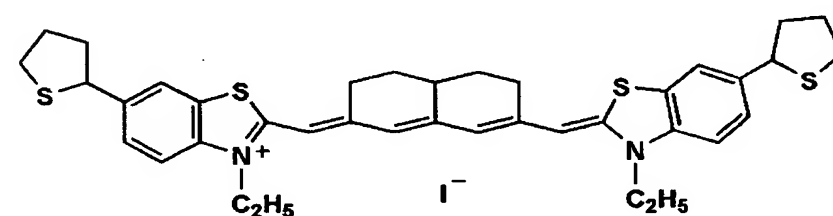
2-11



2-12



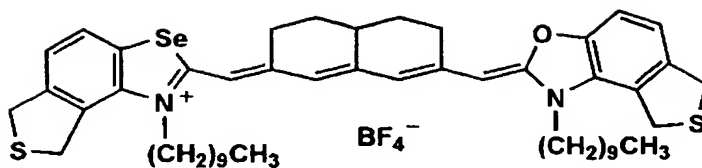
2-13



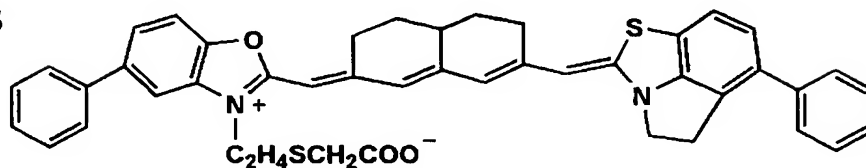
【0071】

【化 8】

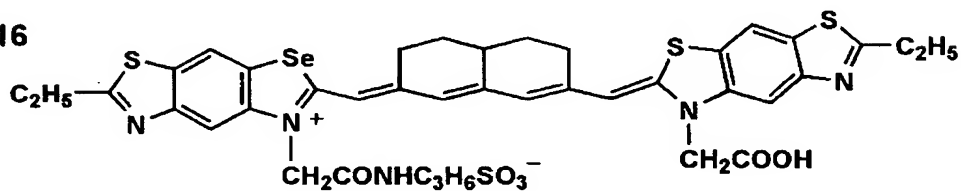
2-14



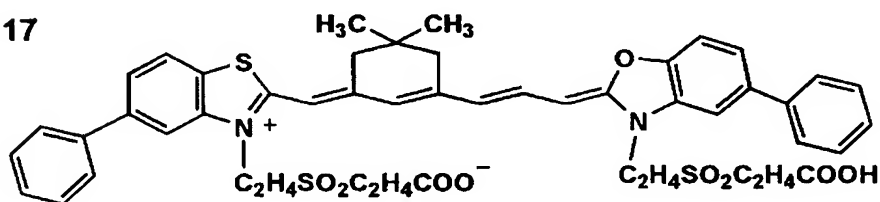
2-15



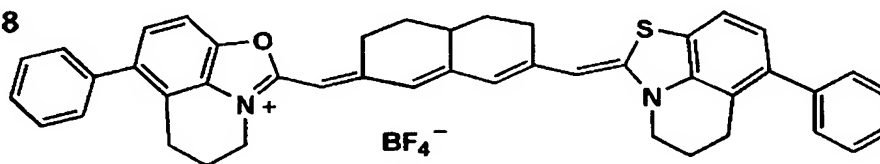
2-16



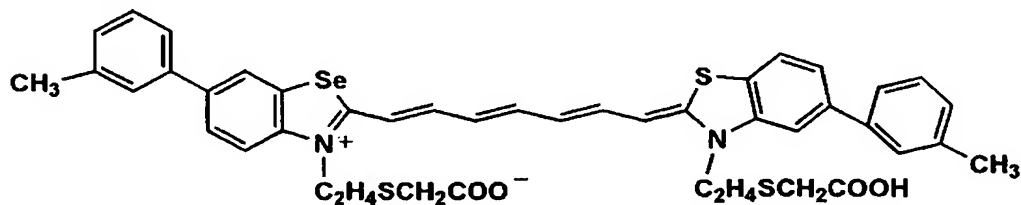
2-17



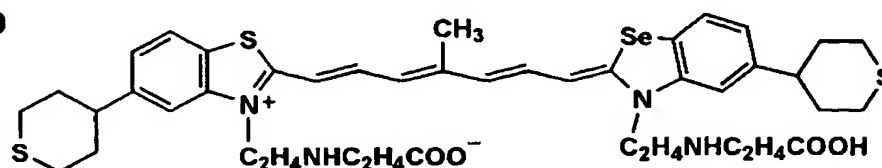
2-18



2-19



2-20



【0072】

上記の赤外感光色素は、例えばエフ・エム・ハーマー著、The Chemistry of Heterocyclic Compounds 第18巻、The Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissberger ed. Interscience社刊、New York 1964年)、特開平3-138638号、同10-73900号、特表平9-510022号、米国特許第2,734,900号、英国特許第774,779号明細書、特開2000-95958号、特願平11-58686号明細書に記載の方法によって合成することができる。

【0073】

本発明において感光色素は単独で用いてもよいが、2種以上の感光色素を組み合わせることもできる。感光色素は単独で用いた場合、及び組み合わせた場合には、合計でハロゲン化銀1モル当たり各々、 1×10^{-6} モル～ 5×10^{-3} モル、好ましくは 1×10^{-5} モル～ 2.5×10^{-3} モル、更に好ましくは 4×10^{-5} モル～ 1×10^{-3} モルの割合でハロゲン化銀乳剤中に含有される。本発明において感光色素を2種以上組み合わせて用いるとき、感光色素は任意の割合でハロゲン化銀乳剤中に含有できる。

【0074】

本発明の感光色素は、直接乳剤中へ所謂固体分散といわれる方法で分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロパノール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤へ添加することもできる。溶解に超音波を使用することもできる。また、この感光色素の添加方法としては米国特許第3,469,987号などに記載のごとき、色素を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号などに記載のごとき、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤へ添加する方法；米国特許第3,822,135号に記載のごとき、界面活性剤に色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法；特開昭51-74624号に記載のごとき、長波長側にシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法

；特開昭 5 0 - 8 0 8 2 6 号に記載のごとき、色素を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが好ましく用いられる。その他、乳剤への添加には米国特許第 2, 9 1 2, 3 4 3 号、同第 3, 3 4 2, 6 0 5 号、同第 2, 9 9 6, 2 8 7 号、同第 3, 4 2 9, 8 3 5 号などに記載の方法を用いる事ができる。

【0 0 7 5】

また上記感光色素は適当な支持体上に塗布される前にハロゲン化銀乳剤中に一樣に分散してよいが、勿論ハロゲン化銀乳剤の調製のどの過程においても分散することができる。

【0 0 7 6】

本発明の感光色素を 2 種以上組み合わせる場合、感光色素はそれぞれ独立して、またはあらかじめ混合して上記のごとき方法によりハロゲン化銀乳剤中に分散できる。本発明の感光色素とともに、強色増感を目的として可視域に吸収を持つ色素や、それ自身分光増感作用を持たない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組み合わせ及び強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャ (Research Disclosure) 1 7 6 卷 1 7 6 4 3 (1 9 7 8 年 1 2 月発行) 第 2 3 頁 IV の J 項、或いは特公昭 4 9 - 2 5 5 0 0 号、同 4 3 - 4 9 3 3 号、特開昭 5 9 - 1 9 0 3 2 号、同 5 9 - 1 9 2 2 4 2 号、特開平 3 - 1 5 0 4 9 号、特開昭 6 2 - 1 2 3 4 5 4 号に記載されている。

【0 0 7 7】

又、これらをハロゲン化銀 (乃至、ハロゲン化銀乳剤中ではなく) ハロゲン化銀と有機銀塩が混合され接触状態にあるハロゲン化銀-有機銀塩分散液を含有する熱現像感光層中に添加してもよく、その場合、熱現像感光層塗布液中に、分光増感色素を適当な溶解し添加する。添加のタイミングは、どの段階で添加しても良いが、一般的にはハロゲン化銀乳剤を含有する有機銀塩分散液を調製した後から塗布前までの期間に添加するのが生産上は便利である。この場合も、本発明にかかわる分光増感色素は単独のみでなく幾つか組み合わせて添加してもよいし、又前記強色増感を示す物質と併用してもよい。又上記のように色素が溶解しない

溶媒中に分散されたいわゆる固体分散状態で添加してもよい。

【0078】

本発明において、銀イオン還元剤は一般式(3)で表されるビスフェノール誘導体であることが好ましい。一般式(3)について次に詳述する。

【0079】

一般式(3)中、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立に水素原子、3～10員の非芳香族環状基又は5～6員の芳香族環状基を表すが、3～10員の非芳香族環状基として具体的に3員環としてはシクロプロピル、アジリジル、オキシラニル、4員環としてはシクロブチル、シクロブテニル、オキセタニル、アゼチジニル、5員環としてはシクロペンチル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、テトラヒドロフラニル、ピロリジニル、テトラヒドロチエニル、6員環としてはシクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、テトラヒドロピラニル、ピラニル、ピペリジニル、ジオキサニル、テトラヒドロチオピラニル、ノルカラニル、ノルピナニル、ノルボルニル、7員環としてはシクロヘプチル、シクロヘプチニル、シクロヘプタジエニル、8員環としてはシクロオクタニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、シクロオクタトリエニル、9員環としてはシクロノナニル、シクロノネニル、シクロノナジエニル、シクロノナトリエニル、10員環としてはシクロデカニル、シクロデケニル、シクロデカジエニル、シクロデカトリエニル等の各基が挙げられる。

【0080】

好ましくは3～6員環であり、より好ましくは5～6員環であり、最も好ましくは6員環であり、その中でもヘテロ原子を含まない炭化水素環が好ましい。該環はスピロ原子を通じて他の環とスピロ結合を形成してもよいし、芳香族環を含む他の環と如何様にも縮環してよい。また環上には任意の置換基を有することができる。前記炭化水素環は $-C=C-$ や $-C\equiv C-$ を含むアルケニル構造やアルキニル構造を含む炭化水素環であることが特に好ましい。

【0081】

該置換基として具体的には、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル

基、ペンチル基、i s o-ペンチル基、2-エチルーヘキシル基、オクチル基、デシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等)、アルケニル基(例えば、エテニルー2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチルー3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチルー3-ブテニル基等)、シクロアルケニル基(例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、1-プロピニル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アルキルカルボニルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等)、カルボキシ基、アルキルカルボニルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基等)、ウレイド基(例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基等)、アルキルスルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等)、スルファモイル基(スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等)、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等)、アルキルアミノ基(例えばアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基等)、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アルキニルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)等が挙げられる。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なっても良い。特に好ましい置換基はアルキル基である。

【0082】

次に、 R_{11} 及び R_{12} で表される5～6員の芳香族環状基に関して、芳香族炭素環としては、単環でも縮環していてもよく、好ましくは炭素数6～30の単環または二環の芳香族炭素環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等）が挙げられるが、好ましく用いられるのは、ベンゼン環である。芳香族ヘテロ環として好ましくは縮合環を有していてもよい5～6員の芳香族ヘテロ環である。更に好ましくは縮合環を有していてもよい5員の芳香族ヘテロ環である。このようなヘテロ環として、好ましくはイミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、ピロール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、さらに好ましくはイミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、ピロール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、チアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくはチオフェン、フラン、チアゾールである。上記環は芳香族環を含む他の環と如何様にも縮環してよい。また環上には任意の置換基を有することができる。該置換基としては前述した3～10員の非芳香族環状基上の置換基と同じものを挙げることができる。

【0083】

R_{11} 及び R_{12} の最も好ましい組み合わせは R_{11} が5員の芳香族ヘテロ環基であり、 R_{12} が水素原子である。

【0084】

R_{13} 及び R_{14} は水素原子、アルキル基、アルキニル基、アリール基、又は複素環基を表すが、アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチル-1-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、

1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。R₁₃として好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。さらに好ましくはメチル基、t-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、もっとも好ましくはt-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基である。R₁₄として好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。さらに好ましくは、メチル基、2-ヒドロキシエチル基である。R₁₃及びR₁₄で表されるアリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。R₁₃及びR₁₄で表される複素環基として具体的にはピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、イミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基等の芳香族ヘテロ環基やピペリジノ基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロピラニル基等の非芳香族ヘテロ環基が挙げられる。これらの基はさらに置換基を有していても良く、該置換基としては前述の環上の置換基をあげることができる。

【0085】

R₁₁及びR₁₂が共に水素の場合は、R₁₃及びR₁₄の最も好ましい組み合わせはR₁₃が第3級アルキル基（たとえばt-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基等）であり、R₁₄が第1級アルキル基（たとえばメチル基、2-ヒドロキシエチル基等）である。

【0086】

Qはベンゼン環上に置換可能な基を表すが、具体的には炭素数1～25のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、ハロゲン化アルキル基（トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アルキニル基（プロパルギル基等）、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、アリール基（フェニル基等）、複素

環基（ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（フェニルオキシカルボニル基等）、スルホンアミド基（メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、ウレタン基（メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等）、アシル基（アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等）、カルバモイル基（アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等）、アミド基（アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサナミド基、ベンズアミド基等）、スルホニル基（メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等）、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、オキサモイル基等を挙げることができる。又これらの基は更にこれらの基で置換されていてもよ

い。nは0～2の整数を表すが、最もこのましくはnが0の場合である。Qが複数の場合、各々のQは同じでも異なっても良い。

【0087】

本発明の光熱写真ドライイメージング材料に使用される銀イオン還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩1モル当たり0.05モル乃至10モル、好ましくは0.1モル乃至3モルが適当である。又この量の範囲内において、本発明の銀イオン還元剤は2種以上併用されてもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

【0088】

本発明の光熱写真材料には、銀イオンの還元剤を内蔵させる。本発明においては、本発明に係る一般式(3)で表されるビスフェノール化合物と共に、公知の還元剤を併せて用いることができ、例えば、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号及びRD17029及び29963等に各種記載されている。中でも、ビスフェノール化合物(特に分岐アルキレン鎖で連結されたヒンダードフェノール類)が好ましい。

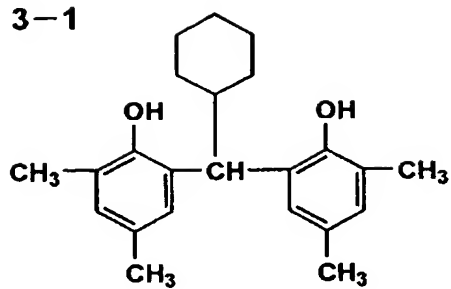
【0089】

以下に、好ましい代表的な一般式(3)の具体例を挙げるが、これに限定されない。

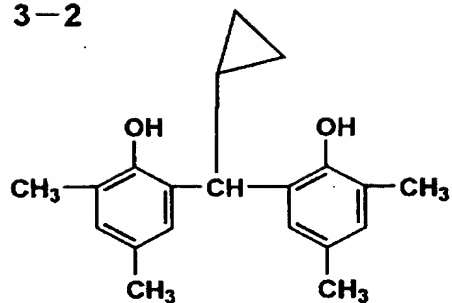
【0090】

【化 9】

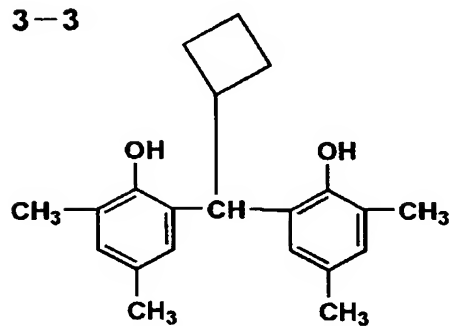
3-1



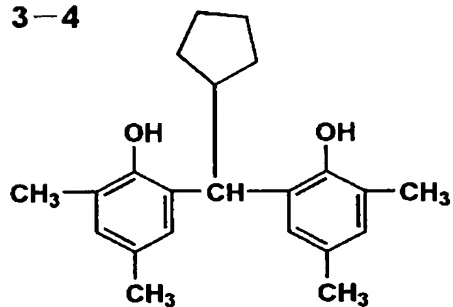
3-2



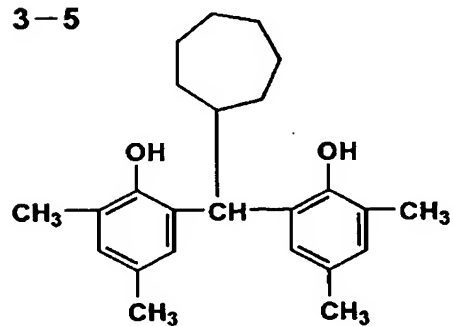
3-3



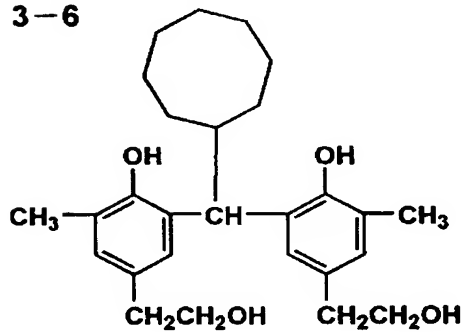
3-4



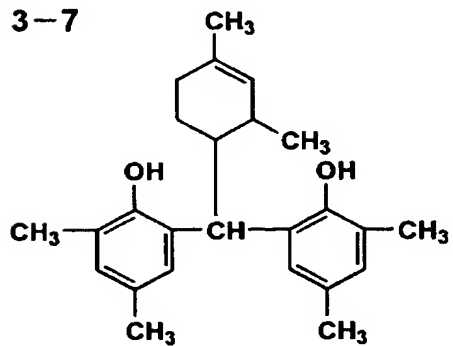
3-5



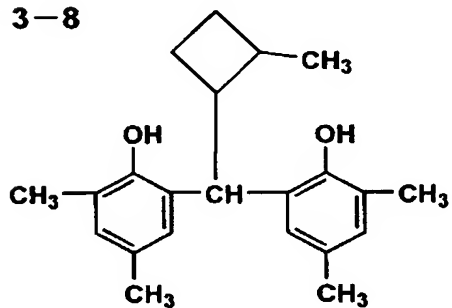
3-6



3-7



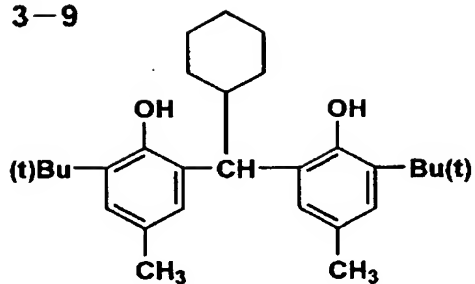
3-8



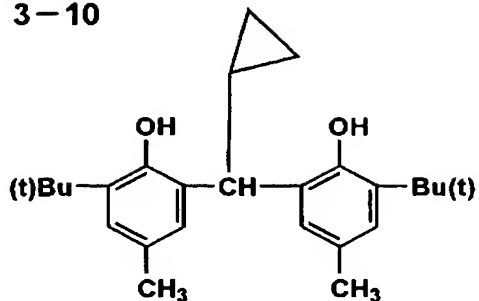
【0091】

【化 10】

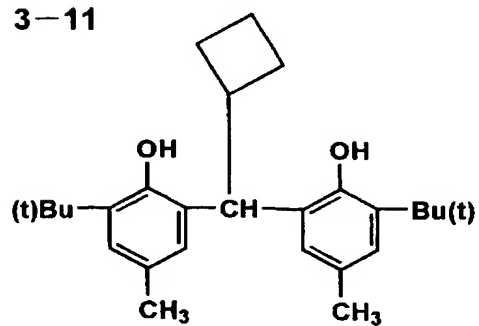
3-9



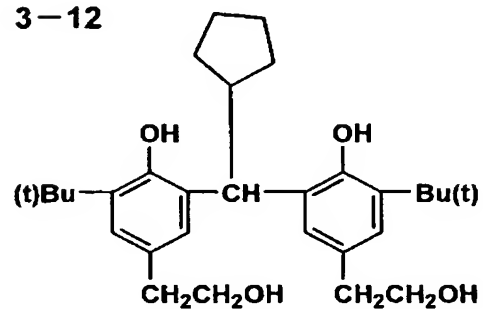
3-10



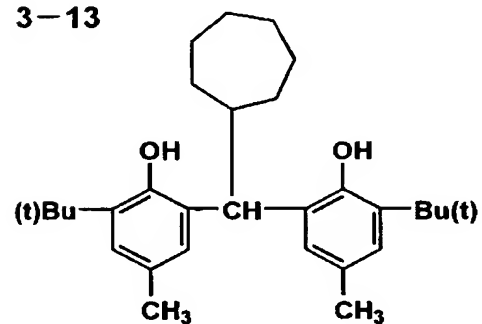
3-11



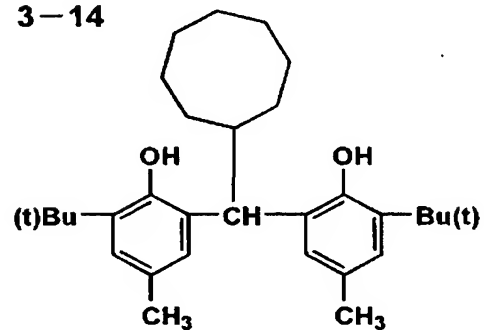
3-12



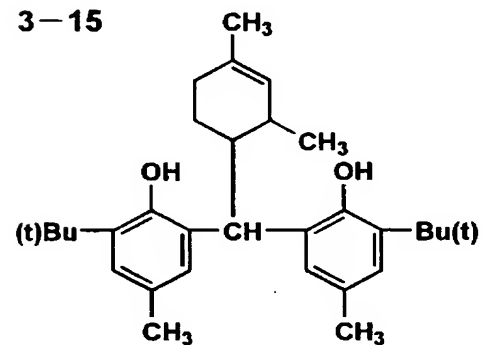
3-13



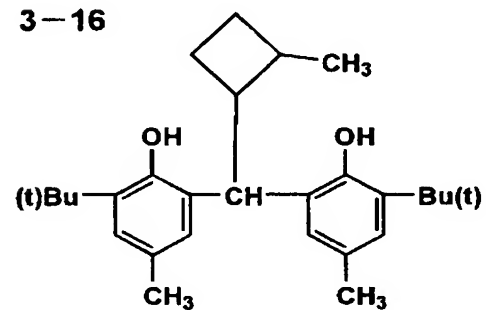
3-14



3-15



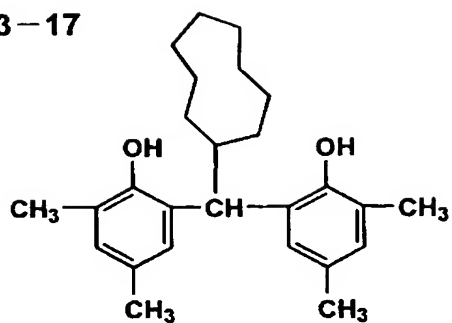
3-16



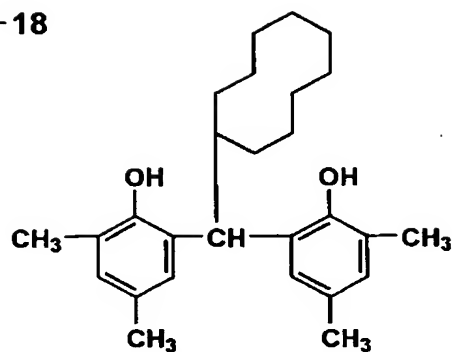
【0092】

【化 11】

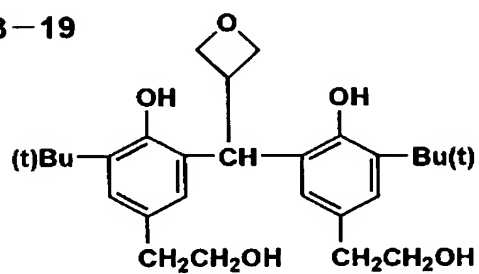
3-17



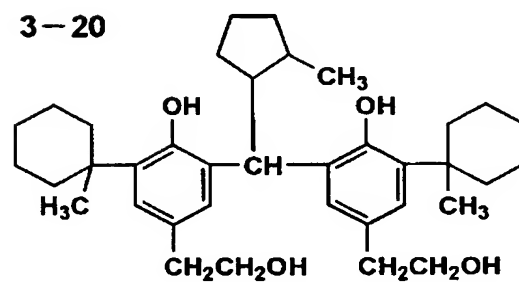
3-18



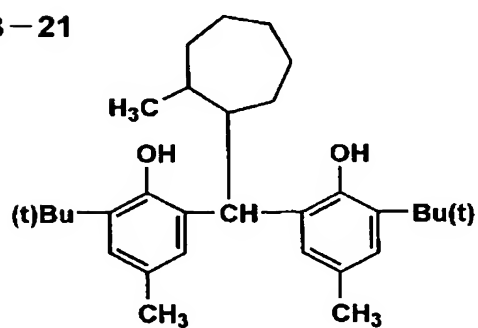
3-19



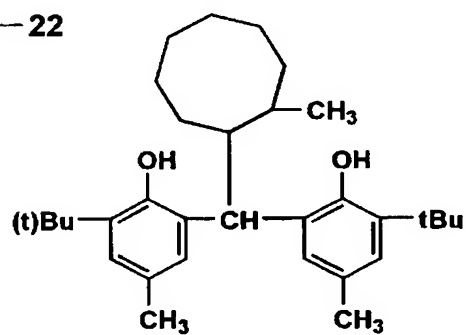
3-20



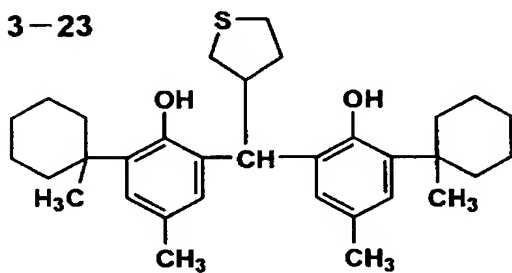
3-21



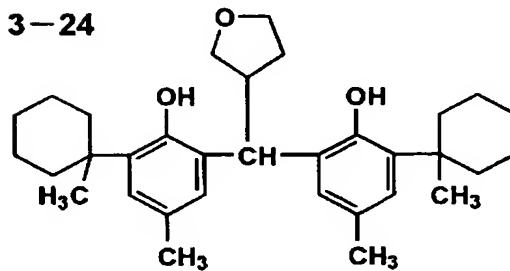
3-22



3-23



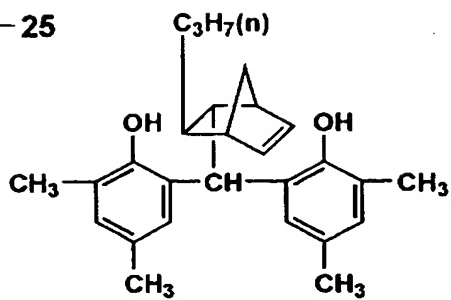
3-24



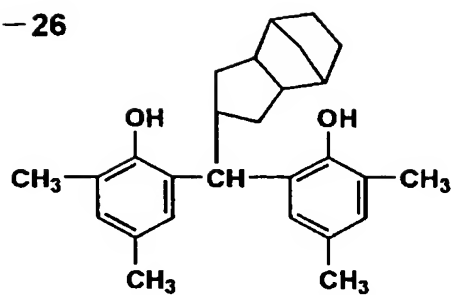
【0093】

【化 12】

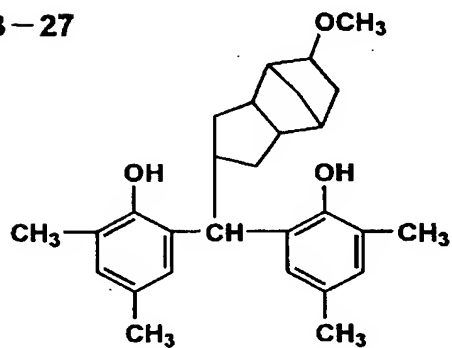
3-25



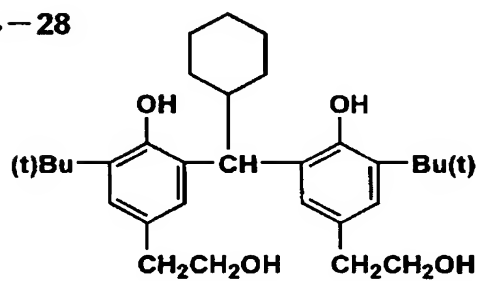
3-26



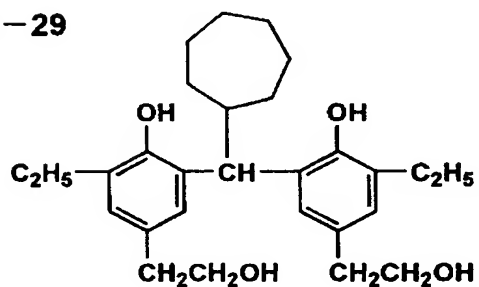
3-27



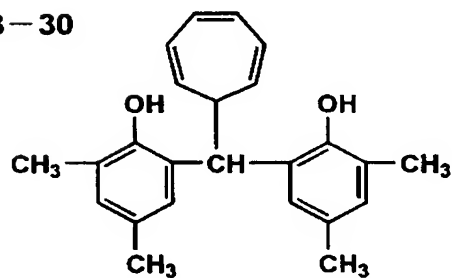
3-28



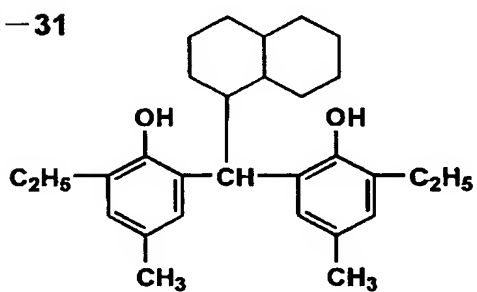
3-29



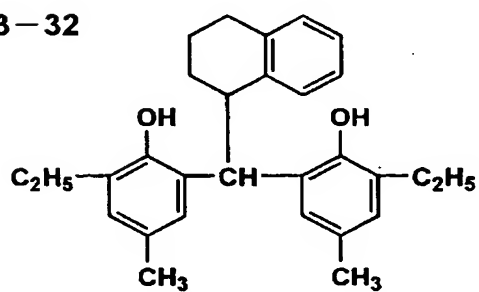
3-30



3-31



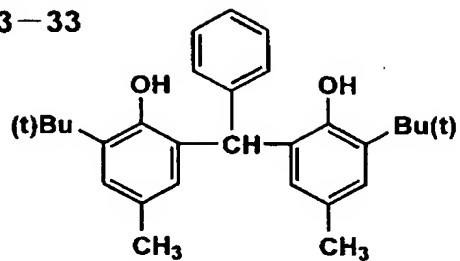
3-32



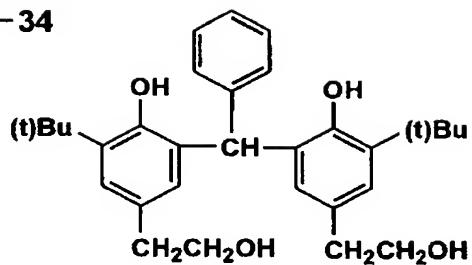
【0094】

【化 13】

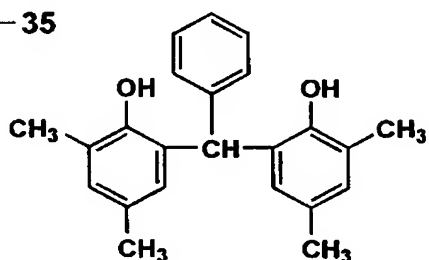
3-33



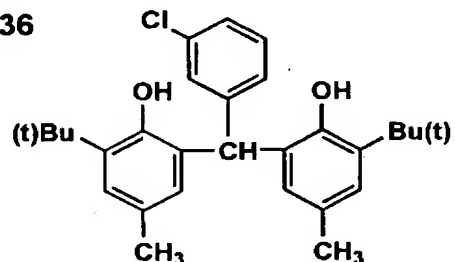
3-34



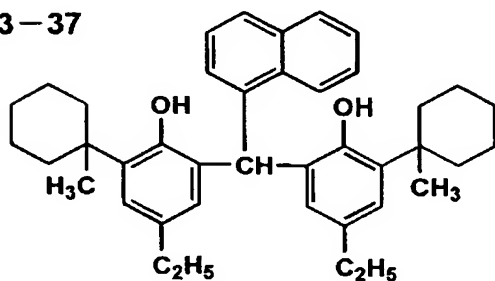
3-35



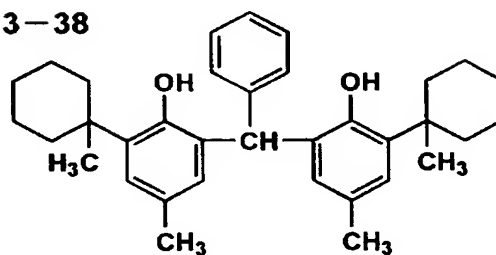
3-36



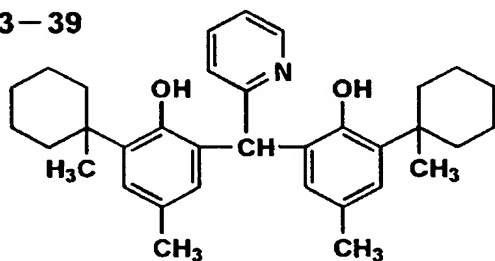
3-37



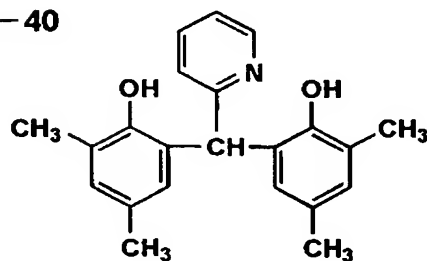
3-38



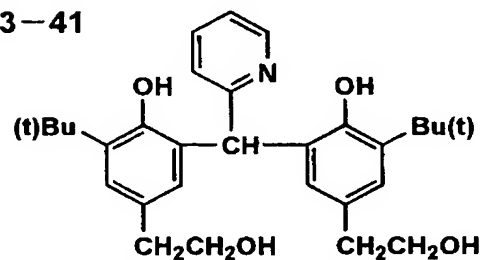
3-39



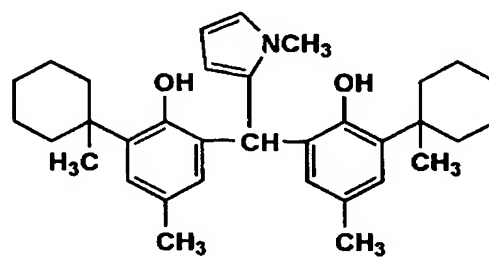
3-40



3-41



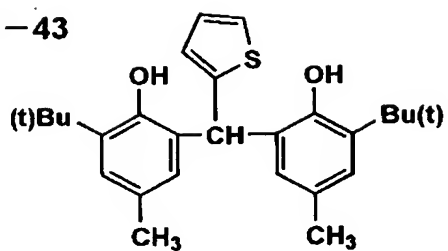
3-42



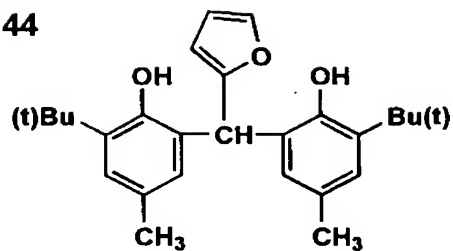
【0095】

【化 14】

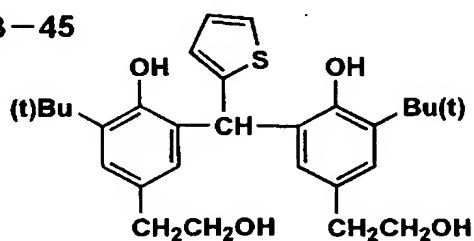
3-43



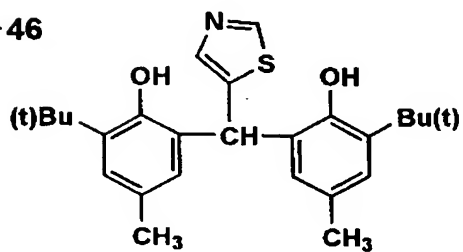
3-44



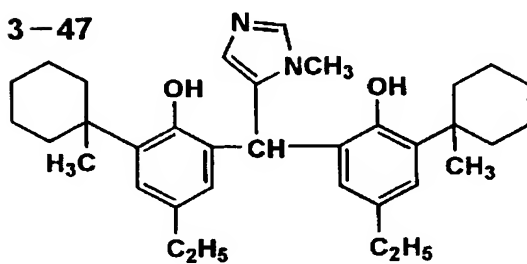
3-45



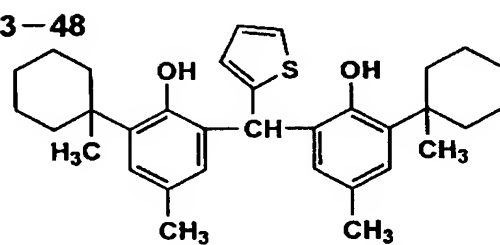
3-46



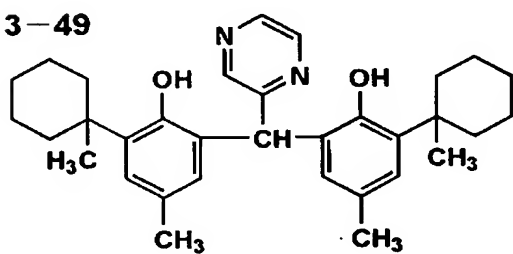
3-47



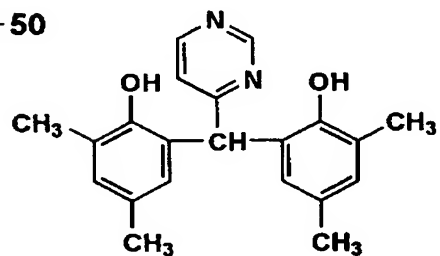
3-48



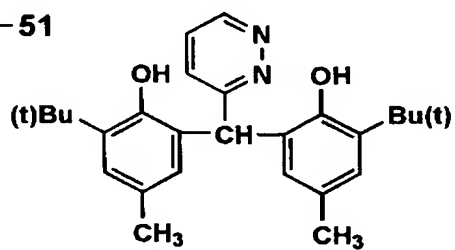
3-49



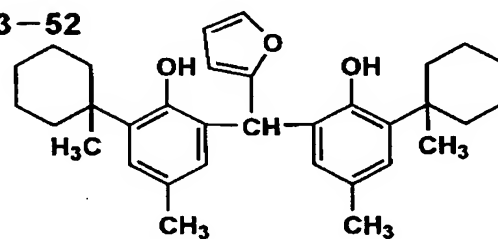
3-50



3-51



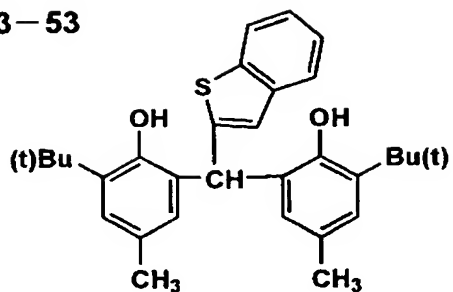
3-52



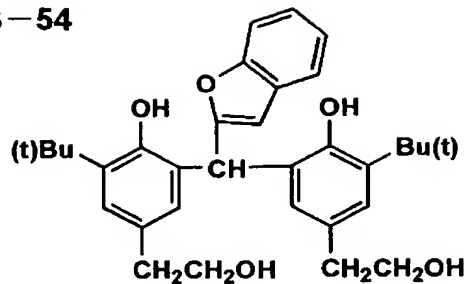
【0096】

【化15】

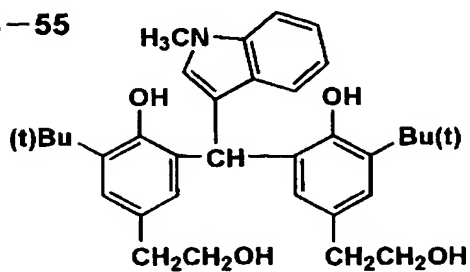
3-53



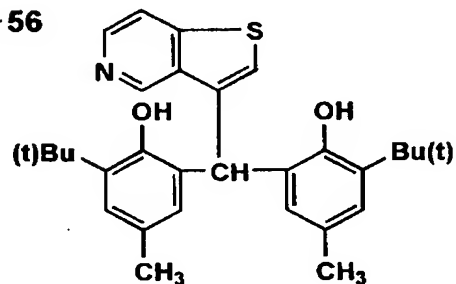
3-54



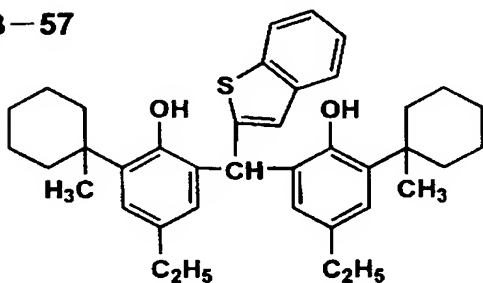
3-55



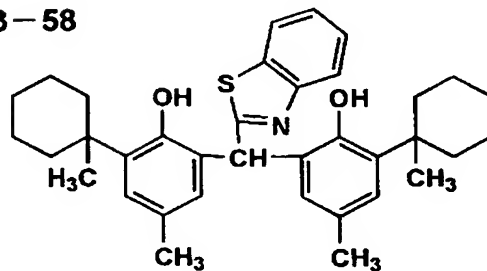
3-56



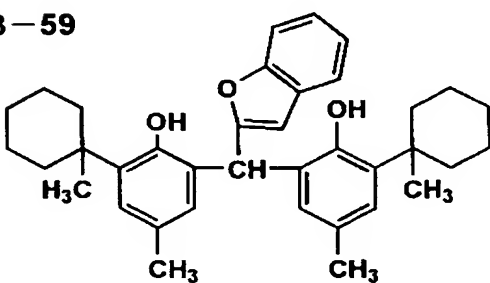
3-57



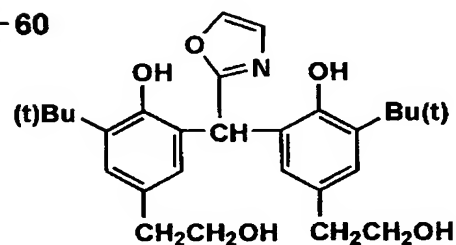
3-58



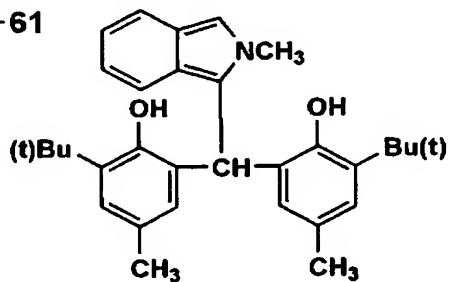
3-59



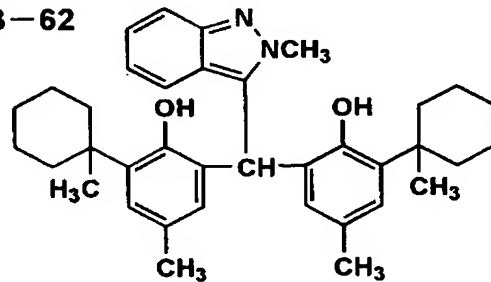
3-60



3-61



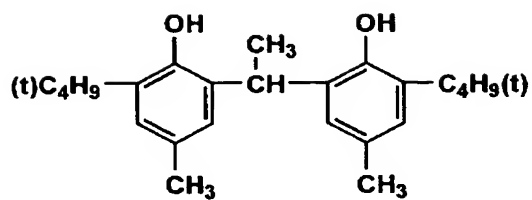
3-62



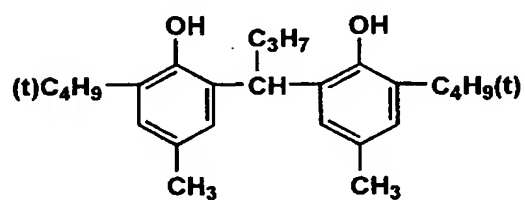
【0097】

【化 16】

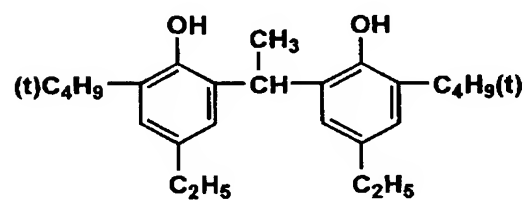
3-63



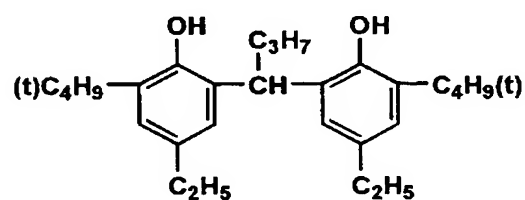
3-64



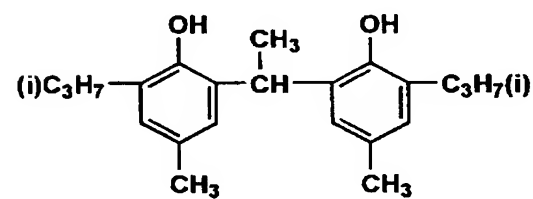
3-65



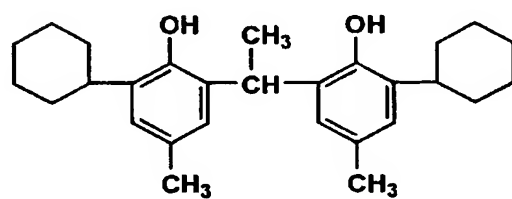
3-66



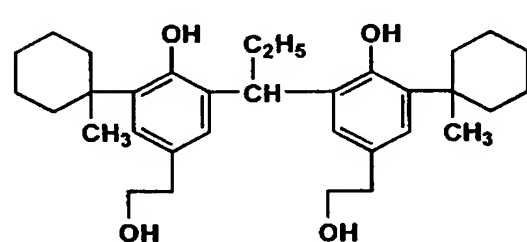
3-67



3-68



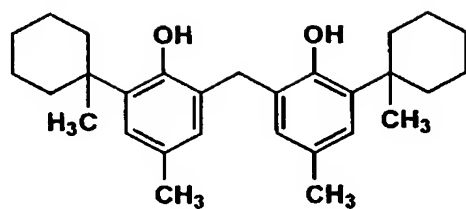
3-69



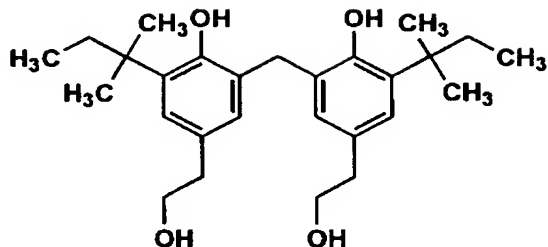
【0098】

【化 17】

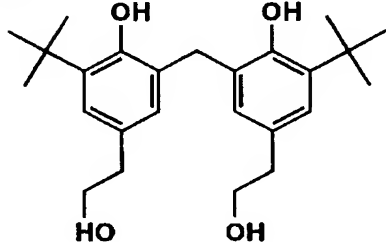
3-70



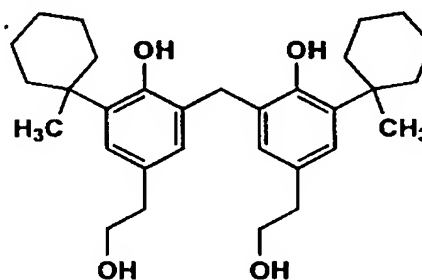
3-71



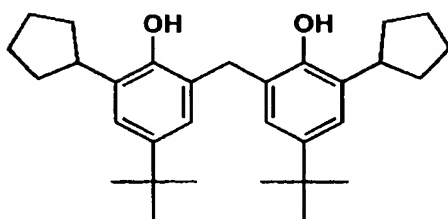
3-72



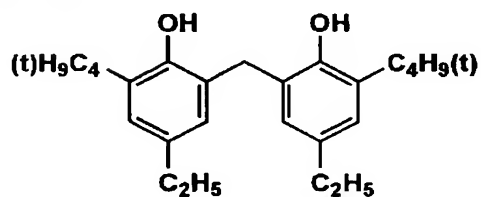
3-73



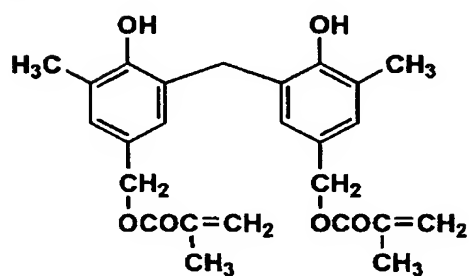
3-74



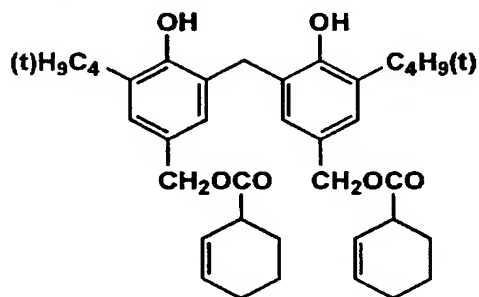
3-75



3-76



3-77



【0099】

次いで、本発明の光熱写真材料で用いる感光性ハロゲン化銀、有機脂肪酸銀塩、バインダー、架橋剤を初めとする各種添加剤、塗布技術、露光・現像条件について順次説明する。

【0100】

(感光性ハロゲン化銀)

感光性ハロゲン化銀は、光センサーとして機能するものであり、画像形成後の白濁を低く抑える為、又、良好な画質を得るために粒子サイズが小さいことが好ましい。平均粒子サイズで $0.08\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 0.08\mu\text{m}$ 、特に $0.02\sim 0.06\mu\text{m}$ が好ましい。この小サイズの粒子の含有率は70%以上であることが好ましい。一方、感度や階調調整のためには、やや大きい粒子が好ましい。平均粒子サイズは、 $0.1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.04\sim 0.1\mu\text{m}$ 、特に $0.05\sim 0.08\mu\text{m}$ が好ましい。この大サイズの粒子の含有率は30%以下であることが好ましい。

【0101】

感光性ハロゲン化銀の形状としては、特に制限はなく、立方体、八面体のいわゆる正常晶や、正常晶でない球状、棒状、平板状等の粒子がある。又、ハロゲン化銀組成としても、特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀の何れであってもよい。

【0102】

感光性ハロゲン化銀の量は、感材としては後述の非感光性脂肪族カルボン酸銀に対して銀比率で2～8%が好ましく、更に好ましくは3～6%の間である。

【0103】

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀が、粒子体積の $1/2$ より表面側の領域に、元素周期表の第6～11族に属する金属イオンを含有することが好ましい。該金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましく、特に好ましくはFe、Co、Ru、Rh、Re、Os、Irである。これらの金属イオンの少なくとも1種を、ハロゲン化銀粒子体積の $3/5$ より表面領域側に含有することが好ましく、更に好ましくは同モルの金属イオンが体積の $3/4$ より表面領域側に含有することである。

【0104】

これらの金属イオンは、金属錯体又は金属錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。これらの金属錯体又は金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される6配位金属錯体が好ましい。

【0105】

一般式 $[ML_6]^m$

式中、Mは周期表の6～11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子、mは0、－、2－、3－又は4－を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物（弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、又、異なってもよい。

【0106】

Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、レニウム（Re）、イリジウム（Ir）及びオスミウム（Os）である。

【0107】

金属イオン、金属錯体又は金属錯体イオンは1種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を2種以上併用してもよい。これらの金属イオン、金属錯体又は金属錯体イオンの含有量は、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0108】

これらの金属を提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後の何れの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には、核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。

【0109】

添加に際しては、数回に亘って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中

に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されるように、粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは粒子内部に分布を持たせることである。

【0110】

これらの金属化合物は、水又は適当な有機溶媒（アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と塩化ナトリウム、塩化カリウムとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合される時、第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、あるいはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と塩化ナトリウム、塩化カリウムとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0111】

粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に、必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0112】

感光性ハロゲン化銀粒子は、粒子形成後に脱塩してもしなくてもよいが、脱塩を施す場合、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができる。

【0113】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤を調製する方法としては、P. Glafkides 著: Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊, 1967年)

、G. F. Duffin 著: Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊, 1966 年)、V. L. Zelickman et al 著: Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊, 1964 年) 等に記載された方法があり、これらを用いて本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を調製できる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等の何れでもよく、又、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等の何れを用いてもよい。

【0114】

代表的には、ハロゲン化銀乳剤は、反応母液となる保護コロイド（ゼラチン等の親水性コロイドが使用される）溶液中で、銀塩水溶液とハロゲン化物水溶液を混合し、核生成、結晶成長を行い調製するが、ハロゲン化物水溶液や銀塩水溶液の添加法としてダブルジェット法が一般的である。この中でも pAg や pH を制御しつつ各成分を混合し上記核生成及び結晶成長を行うコントロールダブルジェット法が代表的である。又、まず、種粒子を調製（核生成）した後、この成長を引き続き同じ条件で、又は別の条件下で行う（結晶成長あるいは熟成）といった2段階で行う方法等、様々なヴァリエーションを含んでいる。要は保護コロイド水溶液中での混合工程において、銀塩水溶液とハロゲン化物水溶液の混合条件を規定することにより、その晶癖やサイズを様々なコントロールすることは当業界でよく知られている。これら混合工程に続いて、調製した乳剤中から過剰の塩類を除去する脱塩工程が行われる。脱塩工程としては、調製したハロゲン化銀乳剤に凝集剤を加えることで、ハロゲン化銀粒子を保護コロイドであるゼラチンと共に凝集沈殿させ、これを塩類を含む上澄み液と分離するフロキュレーション法がよく知られている。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、更に凝集沈降したハロゲン化銀粒子を含むゼラチン凝析物内に含まれる過剰の塩類を除くために、溶解、フロキュレーション、デカンテーションを繰り返す。又、限外濾過法により可溶性塩類を取り除く方法もよく知られている。これは限外濾過膜を用いることでハロゲン化銀粒子やゼラチンの様なサイズの大きい粒子や分子量の大きい分子は透過しない合成膜を用いて低分子量の不要な塩類を除去する方法であ

る。

【0115】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀に含有される親水性コロイドは、銀 1 モルに対して 40 g 以下である。特に好ましくは 35 g 以下である。

【0116】

更に、本発明においては、該ハロゲン化銀粒子内に含有される元素周期表の 6～11 族の元素から選ばれる遷移金属 1 モルに対して、該親水性コロイドが 6×106 g 以上である。即ち、本発明の感光性ハロゲン化銀中に含有される親水性コロイドと遷移金属の含有量は、上記条件を満足するものが選択される。

【0117】

上記した各種の方法によって調製される感光性ハロゲン化銀は、例えば含硫黄化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、錫化合物、クロム化合物又はこれらの組合せによって化学増感することが出来る。この化学増感の方法及び手順については、例えば、米国特許第 4,036,650 号、英国特許第 1,518,850 号、特開昭 51-22430 号、同 51-78319 号、同 51-81124 号等に記載されている。又、ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する際に、米国特許第 3,980,482 号に記載されるように、増感を達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【0118】

本発明において、更に好ましい態様は、感光性ハロゲン化銀を形成する全工程の pH を 3～6、好ましくは 4～6 で行うことである。又、別途調製した感光性ハロゲン化銀粒子は、ヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができるが、光熱写真材料においては脱塩しないで用いることもできる。

【0119】

(有機脂肪酸銀塩)

本発明において、有機銀塩は還元可能な銀源であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に、この中でも長鎖の（炭素数 10～30、好ましくは 15～25）

脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度常数として4.0～10.0の値を持つようなりサーチ・ディスクロージャー（以下、RDともいう）17029及び29963に記載された有機又は無機の錯体も好ましい。これら、好適な銀塩の例としては以下のものが挙げられる。

【0120】

有機酸の銀塩：没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩。銀のカルボキシアシルチオ尿素塩：1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3,3-ジメチルチオ尿素等の銀塩。アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩又は錯体：アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）とヒドロキシ置換酸類（サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸等）の反応生成物の銀塩又は錯体。チオン類の銀塩又は錯体：3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩又は錯体。イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンズトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体又は塩。サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、及びメルカプチド類の銀塩。

【0121】

これらの中、好ましい銀塩としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀が挙げられる。本発明においては、有機銀塩が2種以上混合されることが、現像性を上げ、高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましく、例えば2種以上の有機酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

【0122】

有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号

に記載される様なコントロールドダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウム等）を調製した後に、コントロールドダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀などを混合して有機銀塩の結晶を調製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0123】

本発明に係る有機銀塩は種々の形状において使用できるが、平板状の粒子が好ましい。特に、アスペクト比3以上の平板状有機銀塩粒子であり、かつ、最大面積を有する2枚のほぼ平行に相對する面（主平面）の形状異方性を小さくして、感光層中での充填を行うため、主平面方向から計測される該平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値が、1.1以上、10.0未満である粒子が好ましい。更に好ましい針状比率は1.1以上、5.0未満である。

【0124】

本発明において、アスペクト比3以上の平板状有機銀塩粒子であるとは、前記平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の50個数%以上を占めることを言う。更に、本発明に係る有機銀塩は、アスペクト比3以上の平板状粒子が全粒子の個数の60%以上を占めることが好ましく、更に好ましくは70%以上（個数）であり、特に好ましくは80%以上（個数）である。

【0125】

アスペクト比（ARと略す）は、下記式で表される。

$$AR = \text{平均粒径} (\mu\text{m}) / \text{平均厚さ} (\mu\text{m})$$

本発明に係る平板状有機銀塩粒子のアスペクト比は、好ましくは3～20であり、更に好ましくは3～10である。その理由としては、アスペクト比が低すぎると有機銀塩粒子が最密化され易くなり、又、アスペクト比が余りに高い場合には有機銀塩粒子同士が重なり易く、又、くっ付いた状態で分散され易くなるので光散乱等が起き易くなり、その結果として光熱写真材料の透明感の低下をもたらすので、上記範囲が好ましいと考えている。

【0126】

上記の平均粒径を求めるには、分散後の有機銀塩を希釈して、カーボン支持膜付きグリッド上に分散し、透過型電子顕微鏡（日本電子製：2 0 0 0 F X 型）を用いて、直接倍率 5 0 0 0 倍にて撮影を行う。撮影したネガをスキャナでデジタル画像として取り込み、適当な画像処理ソフトを用いて粒径（円相当径）を 3 0 0 個以上測定し、平均粒径を算出する。

【0 1 2 7】

又、平均厚さを求めるには、以下に示すような透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた方法により算出する。

【0 1 2 8】

まず、支持体上に塗布された感光性層を接着剤により適当なホルダーに貼り付け、支持体面と垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて厚さ 0. 1 ~ 0. 2 μ m の超薄切片を作製する。この超薄切片を、銅メッシュに支持させ、グロー放電により親水化されたカーボン膜上に移し液体窒素により - 1 3 0 $^{\circ}$ C 以下に冷却しながら TEM を用いて、倍率 5, 0 0 0 ~ 4 0, 0 0 0 倍にて明視野像を観察し、画像はフィルム、イメージングプレート、CCD カメラ等に素早く記録する。この際、観察される視野としては、切片に破れや弛みがない部分を適宜選択することが好ましい。

【0 1 2 9】

カーボン膜としては、極薄いコロジオン、ホルムバルなど有機膜に支持されたものを使用することが好ましく、更に好ましくは、岩塩基板上に形成し基板を溶解除去して得るか、又は上記有機膜を有機溶媒、イオンエッチングにより除去して得られたカーボン単独の膜である。TEM の加速電圧としては 8 0 ~ 4 0 0 k V が好ましく、特に好ましくは 8 0 ~ 2 0 0 k V である。

【0 1 3 0】

その他、電子顕微鏡観察技法及び試料作製技法の詳細については、「日本電子顕微鏡学会関東支部編／医学・生物学電子顕微鏡観察法」（丸善）、「日本電子顕微鏡学会関東支部編／電子顕微鏡生物試料作製法」（丸善）を、それぞれ参考にすることができる。

【0 1 3 1】

適当な媒体に記録されたTEM画像は、画像1枚を少なくとも 1024×1024 画素、好ましくは 2048×2048 画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理を行うことが好ましい。画像処理を行うためには、フィルムに記録されたアナログ画像はスキャナ等でデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じて施すことが好ましい。その後、ヒストグラムを作製し、2値化処理によって有機銀に相当する箇所を抽出する。抽出した有機銀塩粒子の厚さを300個以上を適当なソフトでマニュアル測定し、平均値を求める。

【0132】

又、平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値は、下記の方法により求められる。まず、平板状有機銀塩粒子を含む感光層を、感光層バインダーを溶解可能な有機溶媒にて膨潤させて支持体上から剥離し、上記溶媒を用いた超音波洗浄、遠心分離、上澄み除去を5回繰り返す。尚、上記工程はセーフライト下で実施する。

【0133】

続いて、有機銀固形分濃度が0.01%になるようにメチルエチルケトン(MEK)にて希釈し、超音波分散した後、グロー放電により親水化されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に滴下し乾燥させる。

【0134】

粒子が搭載されたフィルムは、真空蒸着装置にてフィルム面に対して 30° の角度から、厚さとして3nmのPt-Cを電子ビームにより斜め蒸着した後、観察に使用することが好ましい。

【0135】

作製された試料は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて加速電圧2~4kVにて倍率として5000~20000倍にて2次電子像を観察し、適当な記録媒体への画像保存を行う。

【0136】

上記処理のためには、電子顕微鏡本体からの画像信号をAD変換し、直接メモリ上にデジタル情報として記録可能な装置を用いるのが便利であるが、ポラロイドフィルム等に記録されたアナログ画像もスキャナなどでデジタル画像に変換し

、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じ施すことにより使用できる。

【0137】

上記記載の画像処理の手順としては、まず、ヒストグラムを作製し2値化処理によって、アスペクト比3以上の有機銀塩粒子に相当する箇所を抽出する。止むを得ず凝集した粒子は、適当なアルゴリズム又はマニュアル操作にて切断し輪郭抽出を行う。その後、各粒子の最大長(MX LNG)及び粒子の最小幅(WIDTH)を少なくとも1000個の粒子に関して各々測定し、各粒子毎に下記式にて針状比率を求める。粒子の最大長とは、粒子内の2点を直線で結んだ時の最大値を言う。又、粒子の最小幅とは、粒子に外接する2本の平行線を引いた時、平行線の距離が最小値になる時の値を言う。

【0138】

$$\text{針状比率} = (\text{MX LNG}) \div (\text{WIDTH})$$

その後、計測された全粒子に関する針状比率の平均値を算出する。上記手順で計測を行う際には、予め標準試料を用いて、1画素当たりの長さ補正(スケール補正)及び計測系の2次元歪みの補正を十分に行うことが好ましい。標準試料としては、米国ダウケミカル社より市販されるユニフォーム・ラテックス・パーティクルス(DULP)が適当であり、0.1~0.3 μm の粒径に対して10%未満の変動係数を有するポリスチレン粒子が好ましく、具体的には粒径0.212 μm 、標準偏差0.0029 μm というロットが入手可能である。

【0139】

画像処理技術の詳細は、「田中弘編 画像処理応用技術(工業調査会)」を参考にすることができ、画像処理プログラム又は装置としては、上記操作が可能であれば特に限定はされないが、一例としてニレコ社製Luzex-IIIが挙げられる。

【0140】

前記の形状を有する有機銀塩粒子を得る方法としては特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態及び／又は前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つことや、ソーブと反応する硝酸銀の割合を

最適にすることなどが有効である。

【0141】

平板状有機銀塩粒子は、必要に応じてバインダーや界面活性剤等と共に予備分散した後、メディア分散機又は高圧ホモジナイザ等で分散粉碎することが好ましい。上記予備分散には、アンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機（ディゾルバ）、高速回転剪断型攪拌機（ホモミキサ）を使用することができる。

【0142】

又、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミル等を用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては、壁、プラグなどに衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプ等、様々なタイプを用いることができる。

【0143】

メディア分散時に使用されるセラミックスビーズに用いられるセラミックスとしては、例えば、 Al_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 MgO 、 ZrO 、 BeO 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 Cr_2O_3-MgO 、 $MgO-CaO$ 、 $MgO-C$ 、 $MgO-Al_2O_3$ （スピネル）、 SiC 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 BaO 、 PbO 、 B_2O_3 、 $SrTiO_3$ （チタン酸ストロンチウム）、 $BeAl_2O_4$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $ZrO_2-Y_2O_3$ （立方晶ジルコニア）、 $3BeO-Al_2O_3-6SiO_2$ （合成エメラルド）、 C （合成ダイヤモンド）、 Si_2O-nH_2O 、チッカ珪素、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ等が好ましい。分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少ない等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ（これらジルコニアを含有するセラミックスを、以下、ジルコニアと略す）が特に好ましく用いられる。

【0144】

平板状有機銀塩粒子を分散する際に用いられる装置類において、該有機銀塩粒

子が接触する部材の材質としてジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化硼素などのセラミックス類又はダイヤモンドを用いることが好ましく、中でもジルコニアを用いることが好ましい。

【0145】

上記分散を行う際、バインダー濃度は有機銀質量の0.1～10%添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が45℃を上回らないことが好ましい。又、本分散の好ましい運転条件としては、例えば高圧ホモジナイザを分散手段として用いる場合には、29.42～98.06 MPa、運転回数は2回以上が好ましい条件として挙げられる。又、メディア分散機を分散手段として用いる場合は、周速が6～13 m/秒が好ましい条件として挙げられる。

【0146】

又、ビーズや部材の一部にジルコニアを使用し、分散時に分散乳剤中に混入させることが出来る。これが写真性能上好ましく有効である。ジルコニアの破片を分散乳剤中に後添加したり、予備分散時に予め添加しておいてもよい。具体的な方法としては特に限定されないが、一例としてジルコニアビーズを充填したビーズミルにMEKを循環させれば、高濃度のジルコニア溶液を得ることができる。これを好ましい時期に、好ましい濃度で添加してやればよい。

【0147】

感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を含有する感光性乳剤中においては、銀1 g当たり0.01～0.5 mgのジルコニウムを含有することが好ましく、更に好ましいジルコニウム含有量は、0.01～0.3 mgである。又、好ましい含有形態としては、粒径0.02 μ m以下の微粒子であることが好ましい。

【0148】

このような特徴を有する感光性乳剤を調製する条件としては、特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態及び／又は前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つことや、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすること、分散粉碎にはメディア分散機又は高圧ホモジナイザなどで分散すること、その際バインダー濃度は有機銀塩量の0.1～10質量%添加すること、乾燥から本分散終了までの温度が45℃を上回らないこと等に加え

て、調液時にはディゾルバーを使用し周速 2.0 m/秒以上で攪拌することなどが好ましい条件として挙げられる。

【0149】

上記のような特定の投影面積値を有する有機銀粒子の投影面積や全投影面積に占める割合などは、上記アスペクト比 3 以上の平板状粒子の平均厚さを求める個所で記載したと同様に、TEM を用いた方法により有機銀に相当する個所を抽出する。この際に、凝集した有機銀は一つの粒子と見なして処理し、各粒子の面積を求める。同様にして、少なくとも 1,000 個、好ましくは 2,000 個の粒子について面積を求め、それぞれについて、A: $0.025 \mu\text{m}^2$ 未満、B: $0.025 \mu\text{m}^2$ 以上 $0.2 \mu\text{m}^2$ 未満、C: $0.2 \mu\text{m}^2$ 以上の 3 群に分類する。本発明の光熱写真材料は、A 群に属する粒子の面積の合計が測定された全粒子の面積の 70% 以上であり、かつ C 群に属する粒子の面積の合計が測定された全粒子の面積の 10% 以下を満たすものが好ましい。

【0150】

上記手順で計測を行う際には、予め、標準試料を用いて、1 画素当たりの長さ補正（スケール補正）及び計測系の 2 次元歪みの補正を十分に行うことが好ましい。

【0151】

有機銀塩粒子は単分散粒子であることが好ましく、好ましい単分散度としては 1~30% であり、この範囲の単分散粒子にすることにより、濃度の高い画像が得られる。ここでいう単分散度とは下記式で定義される。

【0152】

$$\text{単分散度} = (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$$

有機銀塩の平均粒径は $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは、 $0.02 \sim 0.15 \mu\text{m}$ であり、平均粒径（円相当径）とは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径を表す。

【0153】

光熱写真材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して 1m^2 当たり $0.5 \sim 2.2 \text{g}$ であることが好ましい。この範囲に

することで硬調な画像が得られる。

【0154】

(バインダー)

光熱写真材料に好適なバインダーは、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、澱粉、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリル酸、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸、コポリ(スチレンー無水マレイン酸)、コポリ(スチレンーアクリロニトリル)、コポリ(スチレンーブタジエン)、ポリビニルアセタール類(ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等)、ポリエステル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリエポキシド類、ポリカーボネート類、ポリビニルアセテート、セルロースエステル類、ポリアミド類がある。これらは親水性でも非親水性でもよい。

【0155】

光熱写真材料の感光層に好ましいバインダーは、ポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダーはポリビニルブチラールである。又、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光層においては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが好ましい。尚、必要に応じて、上記バインダーは2種以上を組み合わせ用い得る。

【0156】

本発明に好ましく用いられるバインダーとして、下記ポリビニルアセタールが挙げられる。

【0157】

【化18】

ポリマー 名称	アセトアセタール mol%	ブチラール mol%	アセタール mol%	アセチル mol%	水酸基 mol%	T _g 値 (°C)
P-1	6	4	73.7	1.7	24.6	85
P-2	3	7	75.0	1.6	23.4	75
P-3	7	3	71.1	1.6	27.3	88
P-4	3	7	74.4	1.6	24.0	75
P-5	3	7	75.4	1.6	23.0	74

【0158】

このようなバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。効果的な範囲は当業者が容易に決定し得る。例えば、感光層において少なくとも有機銀塩を保持する場合の指標としては、バインダーと有機銀塩との割合は15:1～1:2、特に8:1～1:1の範囲が好ましい。即ち、感光層のバインダー量が1.5～6 g/m²であることが好ましく、更に好ましくは1.7～5 g/m²である。1.5 g/m²未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0159】

(架橋剤)

架橋剤としては、従来、通常の写真感光材料用として使用されている種々の架橋剤、例えば、特開昭50-96216号に記載されているアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤を用い得るが、好ましいのはイソシアネート系化合物、シラン化合物、エポキシ化合物又は酸無水物である。これらの化合物については、特開2001-249428号に詳述される。

【0160】

本発明においては、感光層側にマット剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷付き防止のためには、写真材料の表面にマット剤を配することが好ましい。そのマット剤は、感光層側の全バインダーに対し質量比で0.5～10%含有することが好ましい。本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物の何れでもよい。無機物としては、スイステ許第330,158号等

に記載のシリカ、仏国特許第1, 296, 995号等に記載のガラス粉、英国特許第1, 173, 181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2, 322, 037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625, 451号や英国特許第981, 198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許第330, 158号等に記載のポリスチレンあるいはポリメタアクリレート、米国特許第3, 079, 257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3, 022, 169号等に記載されたポリカーボネート等の有機マット剤を用いることができる。

【0161】

マット剤の形状は、定形、不定形何れでもよいが、好ましくは定形で、特に球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさは、マット剤の体積を球形に換算した時の直径で表され、本発明におけるマット剤の粒径とは、この球形換算した直径のことを示すものとする。本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が0.5～10 μ mであることが好ましく、更に好ましくは1.0～8.0 μ mである。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となるマット剤である。ここで言う粒子サイズ分布の変動係数は、銀塩粒子の変動係数と同様の式で表される、マット剤は任意の構成層中に含むことができるが、好ましくは感光層以外の構成層に添加することであり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層への添加である。マット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、あるいは塗布液を塗布し乾燥が終了する迄の間にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。又、複数の種類のマット剤を添加する場合には、上記両者の方法を併用してもよい。

【0162】

本発明の光熱写真材料には色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例は、RD17029号に開示されており、具体的には以下のものを挙げることができる。

【0163】

イミド類（フタルイミド等）；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類及びキナゾリノン類（スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2,4-チアゾリジンジオン等）；ナフタールイミド類（N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド等）；コバルト錯体（コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート等）；メルカプタン類（3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール等）；N-（アミノメチル）アリールジカルボキシイミド類（N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド等）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム誘導体及び或る種の光漂白剤の組合せ（N, N'-ヘキサメチレン（1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール）、1,8-（3,6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）と2-（トリブロモメチルスルホニル）ベンゾチアゾールの組合せ）；メロシアニン染料（3-エチル-5-（（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン（ベンゾチアゾリニリデン））-1-メチルエチリデン）-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン等）；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩（4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン）；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組合せ（6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリルスホン酸ナトリウム）；フタラジン+フタル酸の組合せ；フタラジン（フタラジンの付加物を含む）とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物（フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物）から選択される少なくとも一つ化合物との組合せ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン-2,4-ジオン類（1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン等）；ピリミジン類及び不斉-トリアジン類（2,4-ジヒドロキシピリミジン等）、及びテトラアザペンタレン誘導体（3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン等）等を挙げることができ、特に好ましい色調剤はフタラゾン又はフタラジンである。

【 0 1 6 4 】

(層構成)

本発明の光熱写真材料は、支持体上に少なくとも 1 層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、感光層の上に少なくとも 1 層の非感光層を形成することが好ましい。感光層を通過する光の量、又は波長分布を制御するため、感光層と同一側又は反対側にフィルター層を形成してもよいし、感光層に直接、本発明に係る染料や公知の顔料等を含有させてもよい。感光層は複数層にしてもよく、階調の調節のため感度の異なる構成、例えば高感層／低感層又は低感層／高感層にしてもよい。

【 0 1 6 5 】

各種の添加剤は、感光層、非感光層又はその他の形成層の何れに添加してもよい。本発明の写真材料には、例えば界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いてもよい。

【 0 1 6 6 】

(塗布技術)

本発明の光熱写真材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解又は分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成されることが好ましい。ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（例えば感光層、保護層）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に各層個別に塗布、乾燥の繰り返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成しうることを意味する。即ち、下層中の全溶剤の残存量が 7 0 質量％以下となる前に、上層を設けることである。

【 0 1 6 7 】

各構成層を複数同時に重層塗布する方法には特に制限はなく、例えばバーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアナイフ法、ホッパー塗布法、エクストルージョン塗布法などの公知の方法を用いることができる。これらの内、より好ましくはエクストルージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。該エクストルージョン塗布法は、スライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。この塗布方法は感光層を

有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きとともに塗布する場合についても同様である。

【0168】

(露光条件)

光熱写真材料の露光は、該写真材料に付与した感色性に対し適切な光源を用いることが望ましい。例えば、該写真材料を赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザパワーがハイパワーであることや、写真材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザ（780～820 nm）がより好ましく用いられる。

【0169】

露光はレーザ走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。例えば、第1の好ましい方法として、写真材料の露光面と走査レーザ光の為す角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いる方法が挙げられる。ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザ走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55～88度、より好ましくは60～86度、更に好ましくは65～84度、最も好ましくは70～82度であることを言う。

【0170】

レーザ光が、写真材料に走査される時の露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは100 μm 以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザ入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。尚、ビームスポット直径の下限は10 μm である。このようなレーザ走査露光を行うことにより、干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減少できる。

【0171】

又、第2の方法として、露光は縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行うことも好ましい。縦単一モードの走査レーザ光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳をかける、等の方法がよい。

【0172】

尚、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常、露光波長の分布が5 nm以上、好ましくは10 nm以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常、60 nm程度である。

【0173】

更に、第3の態様としては、2本以上のレーザを用いて、走査露光により画像を形成することも好ましい。

【0174】

このような複数本のレーザを利用した画像記録方法としては、高解像度化、高速化の要求から1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むレーザプリンタやデジタル複写機の画像書込み手段で使用されている技術であり、例えば特開昭60-166916号等により知られている。これは、光源ユニットから放射されたレーザ光をポリゴンミラーで偏向走査し、 $f\theta$ レンズ等を介して感光体上に結像する方法であり、レーザイメージャ等と原理的に同じレーザ走査光学装置である。

【0175】

レーザプリンタやデジタル複写機の画像書込み手段における感光体上へのレーザ光の結像は、1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むという用途から、一つのレーザ光の結像位置から1ライン分ずらして次のレーザ光が結像されている。具体的には、二つの光ビームは互いに副走査方向に像面上で数10 μm オーダーの間隔で近接しており、印字密度が400 dpi (dpiとは1インチ、即ち2.54 cm当たりのドット数を表す) で2ビームの副走査方向ピッチは63.5 μm 、600 dpiで42.3 μm である。

【0176】

このような、副走査方向に解像度分ずらした方法とは異なり、本発明では同一の場所に2本以上のレーザを入射角を変え露光面に集光させ画像形成することも好ましい。この際の、通常の1本のレーザ(波長 $\lambda\text{ nm}$)で書き込む場合の露光面での露光エネルギーが E である場合に、露光に使用する N 本のレーザが同一波長(波長 $\lambda\text{ nm}$)、同一露光エネルギー(E_n)とした場合、 $0.9 \times E \leq E_n$

$\times N \leq 1$ 、 $1 \times E$ の範囲にするのが好ましい。このようにすることにより、露光面ではエネルギーは確保されるが、それぞれのレーザ光の画像形成層への反射は、レーザの露光エネルギーが低いため低減され、ひいては干渉縞の発生が抑えられる。

【0177】

尚、上述では複数本のレーザの波長を λ と同一のものを使用したが、波長の異なるものを用いても良い。この場合、 $\lambda \text{ nm}$ に対して $(\lambda - 30) < \lambda 1, \lambda 2, \dots, \lambda n \leq (\lambda + 30)$ の範囲にするのが好ましい。

【0178】

尚、上述した第1、第2、第3の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ；He-Neレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、CO₂レーザ、COレーザ、He-Cdレーザ、N₂レーザ、エキシマレーザ等の気体レーザ；InGaPレーザ、AlGaAsレーザ、GaAsPレーザ、InGaAsレーザ、InAsPレーザ、CdSnP₂レーザ、GaSbレーザ等の半導体レーザ；化学レーザ、色素レーザ等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でもメンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が600～1200 nmの半導体レーザを用いるのが好ましい。尚、レーザ・イメージャやレーザ・イメージセッタで使用されるレーザにおいて、光熱写真材料に走査される時の該材料露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として5～75 μm 、長軸径として5～100 μm の範囲であり、レーザ光走査速度は光熱写真材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、写真材料毎に最適な値に設定することができる。

【0179】

(現像条件)

光熱写真材料の現像条件は使用する機器、装置、或いは手段に依存して変化するが、典型的には、適した高温において像様に露光した写材料を加熱することを伴う。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（約80～200℃、好ましくは約100～150℃）で十分な時間（本発明は、5秒～15秒の速さで現像処理

が好ましい)、写真材料を加熱することにより現像する。

【0180】

加熱温度が80℃未満では短時間に十分な画像濃度が得られず、又、200℃を超えるような高温ではバインダーが溶融し、ローラへの転写など、画像そのものだけでなく搬送性や、現像機等へも悪影響を及ぼす。加熱することで有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等、処理液の一切の供給なしに進行する。

【0181】

加熱する機器、装置、手段は、ホットプレート、アイロン、ホットローラ、炭素又は白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段で行ってよい。より好ましくは、保護層の設けられた光熱写真材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理するのが、均一な加熱を行う上で、又、熱効率、作業性の点などから好ましく、該面をヒートローラに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。

【0182】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、特に断りない限り、実施例中の「%」は「質量%」を示す。

【0183】

実施例1

以下に示す方法に従い、光熱写真材料を作製した。

【0184】

《感光性ハロゲン化銀乳剤の調製》

(A1)

フェニルカルバモイル化ゼラチン	88.3 g
化合物(A) (10%メタノール水溶液)	10 ml
臭化カリウム	0.32 g
水で5429 mlに仕上げる	

(B1)

0.67 モル/L 硝酸銀水溶液 2635 ml
(C1)

臭化カリウム 51.55 g

沃化カリウム 1.47 g

水で660 ml に仕上げる

(D1)

臭化カリウム 151.6 g

沃化カリウム 7.67 g

ヘキサクロロイリジウム (IV) 酸カリウム (1%水溶液) 0.93 ml

ヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウム 0.004 g

水で1982 ml に仕上げる

(E1)

0.4 モル/L 臭化カリウム水溶液 下記銀電位制御量

(F1)

水酸化カリウム 0.71 g

水で20 ml に仕上げる

(G1)

56%酢酸水溶液 18.0 ml

(H1)

無水炭酸ナトリウム 1.72 g

水で151 ml に仕上げる

化合物 (A) :

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{17}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$

($m+n=5\sim 7$)

特公昭58-58288号公報に示される混合攪拌機を用いて溶液(A1)に溶液(B1)の1/4量及び溶液(C1)全量を温度20℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により4分45秒を要して添加し核形成を行った。1分後、溶液(F1)の全量を添加した。この間pAgの調整を(E1)を用いて適宜行った。6分間経過後、溶液(B1)の3/4量及び溶液(D1)の全量を

、温度 20℃、pAg 8.09 に制御しながら、14 分 15 秒かけて同時混合法により添加した。5 分間攪拌した後、40℃に降温し、溶液 (G1) を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 2000 ml を残して上澄み液を取り除き、水を 10 L 加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1500 ml を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 10 L 加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1500 ml を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液 (H1) を加え、60℃に昇温し、更に 120 分攪拌した。最後に pH が 5.8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1161 g になるように水を添加し、感光性ハロゲン化銀乳剤 A を得た。

【0185】

この乳剤は平均粒子サイズ 25 nm、粒子サイズの変動係数 12%、[100] 面比率 92% の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。(AgI の含有率は 3.5 モル%)

引き続き、この感光性ハロゲン化銀乳剤を 60℃に恒温し、乳剤 pH を 6.5 にして、トリフェニルホスフィンスルフィド (0.25% MEK 溶液) を 1.12×10^{-4} モル / Ag モルを添加して 2 時間熟成した後、4-ヒドロキシ-6-メチル 1,3,3a,7-テトラザインデンを 5×10^{-5} モル / Ag モル添加した。その後、30℃に急冷して、感光性ハロゲン化銀乳剤 Em-1 を得た。また、化学増感を施していない感光性ハロゲン化銀乳剤を Em-2 とした。

【0186】

《粉末有機銀塩 1～3 の調製》

5470 ml の純水に、ベヘン酸 52.3 g、アラキジン酸 27.1 g、ステアリン酸 17.45 g 及びパルミチン酸 0.9 g を 80℃で溶解した。次いで、高速で攪拌しながら 1.5 mol / L の水酸化ナトリウム水溶液 270.1 ml を添加し、濃硝酸 6.9 ml を加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。該有機酸ナトリウム溶液の温度を 55℃に保ったまま、1 mol / L の硝酸銀溶液 380.3 ml を 2 分間かけて添加した。次に、高速で攪拌しながら、銀として 0.038 モル相当の上記感光性ハロゲン化銀乳剤 Em-1 と 3% のゼラチン液 450 ml の混合液を 5 分間かけて添加した。更に 10 分間高速で

攪拌した後、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が $2 \mu S / cm$ になるまで脱イオン水による水洗・濾過を繰り返し、遠心脱水を行った後、質量の減少がなくなるまで加熱して乾燥を行った。粉末有機銀塩-1を得た。同様な方法で上記感光性ハロゲン化銀乳剤 Em-2 を用いて、粉末有機銀塩-2 を得た。また、ハロゲン化銀添加しないで調液したのを粉末有機銀塩-3 とした。

【0187】

《粉末有機銀塩4の調製》

4720 ml の純水に、ベヘン酸 104.6 g、アラキジン酸 54.2 g、ステアリン酸 34.9 g 及びパルミチン酸 1.8 g を $80^{\circ}C$ で溶解した。次いで、高速で攪拌しながら $1.5 mol / L$ の水酸化ナトリウム水溶液 540.2 ml を添加し、濃硝酸 6.9 ml を加えた後、 $55^{\circ}C$ に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。該有機酸ナトリウム溶液の温度を $55^{\circ}C$ に保ったまま、銀として 0.076 モル相当の上記感光性ハロゲン化銀乳剤 Em-2 と純水 450 ml を添加し、5 分間高速で攪拌した。次に、 $1 mol / L$ の硝酸銀溶液 760.6 ml を 2 分間かけて添加し、更に 10 分間高速で攪拌した後、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が $2 \mu S / cm$ になるまで脱イオン水による水洗・濾過を繰り返し、遠心脱水を行った後、質量の減少がなくなるまで加熱した窒素気流下で乾燥を行って、粉末有機銀塩-4 を得た。

【0188】

《感光性乳剤分散液の調製》

ポリビニルブチラール粉末 (Monsanto 社: Butvar B-79) 14.57 g をメチルエチルケトン (MEK) 1457 g に溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて攪拌しながら、500 g の粉末有機銀塩-1 を徐々に添加して十分に混合した。その後、1 mm 径のジルコニウムビーズ (東レ社製) を 80% 充填したメディア型分散機 (gettzmenn 社製) にて周速 13 m、ミル内滞留時間 0.5 分間にて分散を行って、感光性乳剤分散液-1 を調製した。同様に上記粉末有機銀塩-2、3、4 を用いて、それぞれ感光性乳剤分散液-2、3、4 を得た。

【0189】

《安定剤液の調製》

1. 0 g の色素安定剤-1、0.31 g の酢酸カリウムをメタノール 14.35 g に溶解し、安定剤液とした。

【0190】

《赤外増感色素液の調製》

表1示したように赤外増感色素、2.49 g の2-クロロ安息香酸、21.48 g の色素安定剤-2を135 g のMEKに溶解し、赤外増感色素液とした。

【0191】

《還元剤液の調製》

表1の添加量の還元剤A（1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5ジメチルフェニル）-3,5,5トリメチルヘキサン）、または一般式（3）で表される化合物を表1の添加量となるように添加し、7.39 g の4-メチルフタル酸、0.44 g の赤外染料を554 g のMEKに溶解し還元剤液とした。

【0192】

〔感光層塗布液の調製〕

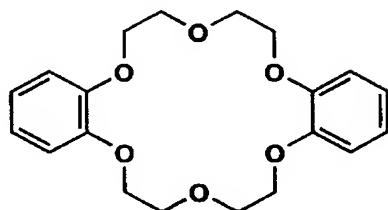
前記各感光性乳剤分散液1、2、3、4を、表1に示した割合で、混合乳剤それぞれ50 g 及びMEK 15.11 g を攪拌しながら13℃に保温し、ビス（ジメチルアセトアミド）ジブロモプロメイトの10%メタノール溶液0.32 g を加え、1時間攪拌した。臭化カルシウム10%メタノール溶液0.42 g、続いて、安定剤液0.47 g を添加して10分間攪拌した後、4.77 g の赤外増感色素液を添加して1時間攪拌した。その後、温度を13℃まで降温し、更に25分攪拌し、色素安定剤-3の0.9%メタノール溶液を0.4 g 添加した。5分後、バインダー樹脂としてポリビニルアセタール樹脂（化合物P-1）を15.38 g 添加して30分攪拌した後、テトラクロロフタル酸（13%MEK溶液）1.1 g を添加して15分間攪拌した。更に攪拌を続けながら、デスモジュールN3300（モーベイ社製：脂肪族イソシアネート）の22%MEK溶液2.23 g、トルエンチオスルホン酸カリウム（1%MEK溶液）1.8 g、還元剤液（表1に記載の一般式（3）の化合物を含む）21.2 g、フタラジンの12

、74%MEK溶液3.34g、カブリ防止剤（7%MEK溶液）4g、攪拌することにより感光層塗布液Em-1～Em-20を得た。

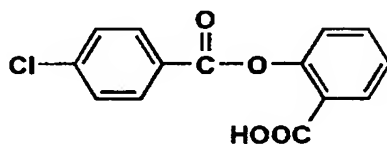
【0193】

【化19】

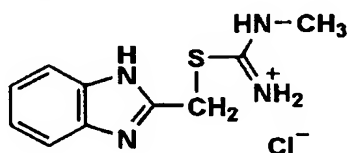
色素安定剤-1



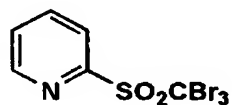
色素安定剤-2



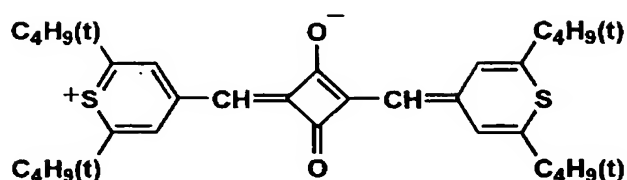
色素安定剤-3



カブリ防止剤



赤外染料



【0194】

〔表面保護層塗布液〕

MEKを865g攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社製、CAB171-15）を96g、ポリメチルメタクリル酸（ローム&ハース社製、パラロイドA-21）を4.5g、ベンゾトリアゾールを1.5g、チオシアン酸カリウムを25mg、F系活性剤（旭硝子社製、サーフロンKH40）を1.0g添加し溶解した。次に、下記マット剤分散液30gを添加して攪拌して、表面保護層塗布液を調製した。

【0195】

〔マット剤分散液の調製〕

セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社製：CAB171-15）7.5gをMEK42.5gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム（Speciality Minerals社製：Super-Pflex200）5gを添加し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて8000rpmで30分間分散し、マット剤分散液を得た。

【0196】

〔バック面塗布液の調製〕

MEK830gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社製、CAB381-20）84.2g、ポリエステル樹脂（Bostic社製、VitelPE2200B）4.5gを添加し溶解した。溶解した液に、バック面の塗布試料における赤外染料の吸収極大の吸光度（abs）が0.3となるように赤外染料を添加し、さらにメタノール43.2gに溶解したフッ素系活性剤（旭硝子社製、サーフロンKH40）4.5gとフッ素系活性剤（大日本インク社製、メガファグF120K）2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、MEKに1質量%の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ（W. R. Grace社製、シロイド64X6000）を75g添加、攪拌し、バック面の塗布液調製した。

【0197】

《支持体の作製》

濃度 0.170 に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルムベース（厚み 175 μm ）の両面に、0.2 kV \cdot A \cdot min/ m^2 のコロナ放電処理を施した。その一方の面に、下記の下引塗布液 A を用いて下引層 a を乾燥膜厚が 0.2 μm になるように塗設した。更に、もう一方の面に下記の下引塗布液 B を用いて下引層 b を乾燥膜厚が 0.1 μm となるように塗設した。その後、複数のロール群から成るフィルム搬送装置を有する熱処理式オーブンの中で、130℃で 15 分の熱処理を行った。

【 0 1 9 8 】

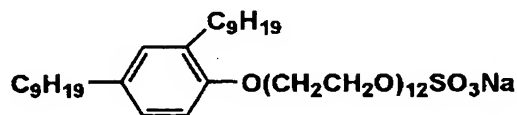
(下引塗布液A)

ブチルアクリレート／*t*-ブチルアクリレート／スチレン／２-ヒドロキシエチルアクリレート（３０／２０／２５／２５％比）の共重合体ラテックス液（固形分３０％）２７０ｇ、界面活性剤（ＵＬ－１）０．６ｇ及びメチルセルロース０．５ｇを混合した。更に、シリカ粒子（富士シリシア社製：サイロイド３５０）１．３ｇを水１００ｇに添加し、超音波分散機（ＡＬＥＸ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ社製：Ｕｌｔｒａｓｏｎｉｃ Ｇｅｎｅｒａｔｏｒ，周波数２５ｋＨｚ，６００Ｗ）にて３０分間分散処理した分散液を加え、最後に水で１０００ｍｌに仕上げて下引塗布液Ａとした。

【0 1 9 9】

【化 2 0】

UL-1



【 0 2 0 0 】

(下引塗布液B)

下記コロイド状酸化錫分散液 3.7 g、ブチルアクリレート／*t*-ブチルアクリレート／スチレン／2-ヒドロキシエチルアクリレート（20／30／25／25％比）の共重合体ラテックス液（固形分 30％）3.7 g、ブチルアクリレート／スチレン／グリシジルメタクリレート（40／20／40％比）の共重

合体ラテックス液（固形分 30%）14.8 g と界面活性剤（UL-1）0.1 g を混合し、水で 1000 ml に仕上げて下引塗布液 B とした。

【0201】

〈コロイド状酸化錫分散液〉

塩化第 2 錫水和物 65 g を、水／エタノール混合溶液 2000 ml に溶解して均一溶液を調製した。次いで、これを煮沸し、共沈殿物を得た。生成した沈殿物をデカンテーションにより取り出し、蒸留水にて数回水洗した。沈殿物を洗浄した蒸留水中に硝酸銀を滴下し、塩素イオンの反応がないことを確認後、洗浄した沈殿物に蒸留水を添加して全量を 2000 ml とした。更に、30% アンモニア水を 40 ml 添加し、水溶液を加温して容量が 470 ml になるまで濃縮し、コロイド状酸化錫分散液を調製した。

【0202】

《光熱写真材料の作製》

上記下引き済み支持体の両面に、表 1 に記載の組み合わせで、感光層面側及びバック層面側を塗布・乾燥して光熱写真材料を作製した。

【0203】

（感光層面側の塗布）

前記調製した各感光層塗布液及び各表面保護層塗布液を用いて、支持体側から感光層及び表面保護層を、それぞれ押出しコーターを用いて、同時重層塗布することにより光熱写真材料（試料 1～20）を作製した。尚、塗布銀量は 1.5 g/m^2 、又、乾燥は温度 75°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて 5 分間乾燥した。表面保護層が乾燥膜厚として $1.5 \mu\text{m}$ になる様に行った。

【0204】

（バック面側の塗布）

上記調製したバック面塗布液を、それぞれ乾燥膜厚が $3 \mu\text{m}$ になるように、押出しコーターを用いて塗布・乾燥を行った。乾燥温度は 100°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて 5 分間かけて乾燥した。

【0205】

以上のようにして作製した光熱写真材料（試料 1～20）の構成の詳細を、表

1 に示す。

【0206】

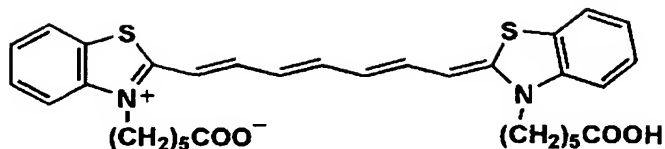
【表 1】

試料 No.	乳剤分散液	赤外 増感 色素	添加量 mg/Agモル($\times 10^{-5}$)	赤外 増感 色素	添加量 mg/Agモル($\times 10^{-5}$)	還元剤	添加量 mg/Agモル($\times 10^{-5}$)	備考
1	分散液2:分散液3=1:1	Dye-A	6.64	—	—	還元剤A	0.365	比較
2	分散液2:分散液3=1:1	Dye-A	3.32	Dye-C	3.32	還元剤A	0.365	比較
3	分散液2:分散液3=1:1	Dye-B	3.32	Dye-A	3.32	還元剤A	0.365	比較
4	分散液2:分散液3=1:1	1-5	6.64	—	—	還元剤A	0.365	本発明
5	分散液2:分散液3=1:1	—	—	2-13	6.64	還元剤A	0.365	本発明
6	分散液2:分散液3=1:1	1-6	1.80	2-11	4.20	還元剤A	0.365	本発明
7	分散液2:分散液3=1:1	1-11	1.20	2-10	4.80	還元剤A	0.365	本発明
8	分散液2:分散液3=1:1	1-4 1-12	2.00 2.00	2-10	2.00	還元剤A	0.365	本発明
9	分散液3:分散液1=1:1	1-4	3.00	2-10 2-20	1.70 1.70	還元剤A	0.365	本発明
10	分散液2:分散液3=1:1	1-4 1-11	0.60 0.60	2-10 2-13	3.36 1.44	還元剤A	0.365	本発明
11	分散液2:分散液3=1:1	1-4	3.32	2-10	3.32	3-70 還元剤A	0.091 0.274	本発明
12	分散液3:分散液1=1:1	1-4	3.32	2-10	3.32	3-12 還元剤A	0.243 0.122	本発明
13	分散液3:分散液1=1:1	1-4	3.32	2-10	3.32	3-72 3-7	0.182 0.182	本発明
14	分散液2:分散液3=1:1	1-4	3.32	2-10	3.32	3-7	0.365	本発明
15	分散液3:分散液1=1:1	1-4	3.32	2-10	3.32	3-23	0.365	本発明
16	分散液3:分散液1=1:1	1-4	3.32	2-10	3.32	3-38	0.347	本発明
17	分散液3:分散液1=1:1	1-4	3.32	2-10	3.32	3-34	0.347	本発明
18	分散液3:分散液1=1:1	1-4	3.32	2-10	3.32	3-72	0.347	本発明
19	分散液4	1-4	3.32	2-10	3.32	3-71	0.347	本発明
20	分散液4	1-4	3.32	2-10	3.32	3-15	0.347	本発明

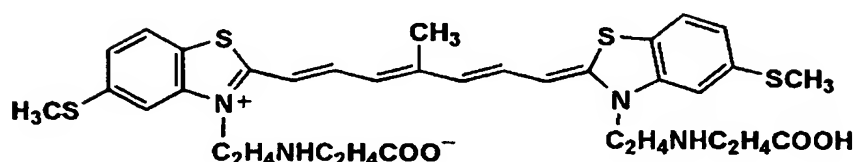
【0207】

【化21】

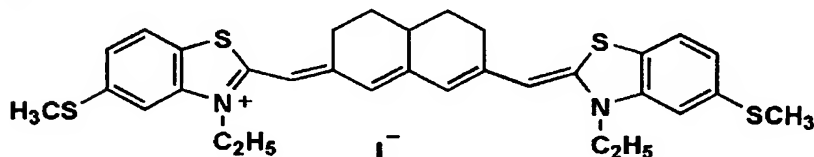
Dye-A



Dye-B



Dye-C



【0208】

《光熱写真材料の評価－1》

上記作製した光熱写真材料（試料1～20）について、以下の方法にて特性評価を行った。

【0209】

（Dmin、Dmax及び感度の測定）

各試料を半切サイズに加工した後、各々の試料を810nmの半導体レーザで像様露光を施した。尚、露光においては、試料の露光面と露光レーザ光の角度は80度とし、又、レーザの出力は、57.45mm/sec、30mWとし、高周波重畳を縦マルチモードで出力した。熱現像処理は、ヒートドラムを用いて均一加熱を行い、処理条件125℃、13.5秒で行った。このようにして得られた熱現像処理済み試料の濃度を、光学濃度計（コニカ社製：PD-82）で測定

し、濃度 D と露光量 $\log(1/E)$ からなる特性曲線を作成し、最小濃度 (D_{\min} = カブリ濃度)、感度、階調 γ 、最大濃度 (D_{\max}) を測定した。尚、感度は最小濃度より 1.0 高い濃度を与える露光量の逆数の対数と定義した。写真特性値のガンマは、特性曲線の傾き (階調 γ) を表す。即ち、(最小濃度 + 0.25) 点から (最小濃度 + 2.5) 点間の傾きを示す。尚、 D_{\min} 、 D_{\max} 及び感度の結果は試料 1 を 100 とした相対値で示す。

【0210】

(保存安定性の評価 (生保))

作製した各試料を、内部が 25℃、55%RH に保たれた、酸素雰囲気 (101 kPa) の密閉容器中に入れた後、55℃ で 7 日間保存し、これを強制劣化処理とした。比較として、同じ試料を 25℃、55%RH にて遮光容器中に 7 日保存し、これを基準処理とした。これらの各試料を、上記と同様の方法で露光及び熱現像処理を行い、同様の方法で最小濃度 (カブリ濃度) を測定し、下記式よりカブリの増加 ($\Delta D_{\min 1}$) を算出し、これを保存安定性 (生保存安定性: 生保と略す) の尺度とし、試料 1 のそれを 100 とした相対値で表示した。

【0211】

$$\Delta D_{\min 1} = (\text{強制劣化処理試料のカブリ濃度}) - (\text{基準処理試料のカブリ濃度})$$

(画像耐光性の評価)

上記の方法で熱現像処理をした各試料を、更に 25℃、55%RH の室内で、7 日間蛍光灯下に放置した前後での最小濃度部分 (D_{\min} 部) の光学濃度を測定し、下式に従い最小濃度 (D_{\min}) の変動 ($\Delta D_{\min 2}$) を求め、これを保存安定性の尺度とし、試料 1 のそれを 100 とした相対値で表示した。

【0212】

$$\Delta D_{\min 2} = (\text{蛍光灯曝射後の } D_{\min}) - (\text{蛍光灯曝射前の } D_{\min})$$

尚、使用した光源台上の温度は 45℃、8000 Lux であった。試料 1 を基準 100 とする相対値で示す。

【0213】

(現像処理環境耐性の評価: 処理環境 Δ 感度)

熱現像処理は、ドライレーザイメージャーを、恒温恒湿室に設置し、32℃相対湿度70%、32℃相対湿度10%、13℃相対湿度70%、13℃相対湿度25%の4条件において写真材料を露光、熱現像し、得られた画像の評価を上記のような写真性能評価をした。4つの条件での感度の中で最大値と最小値の差をもって比較した。小さいほど好ましい。

【0214】

以上により得られた結果を、表2に示す。

【0215】

【表2】

試料No.	Dmin	感度	Dmax	処理環境 Δ感度	耐光性 ΔDmin2	生保 ΔDmin1	備考
1	100	100	100	100	100	100	比較
2	99	100	98	102	103	104	比較
3	101	99	98	101	101	102	比較
4	92	101	101	95	93	89	本発明
5	93	105	103	91	89	90	本発明
6	89	114	109	80	81	85	本発明
7	85	119	110	78	82	84	本発明
8	84	118	109	81	80	85	本発明
9	82	116	108	79	83	80	本発明
10	86	120	110	82	84	83	本発明
11	85	118	114	83	79	80	本発明
12	84	120	118	78	74	76	本発明
13	78	124	123	71	68	65	本発明
14	76	121	120	73	67	64	本発明
15	75	120	120	74	67	65	本発明
16	70	117	118	72	68	63	本発明
17	73	118	119	73	70	66	本発明
18	74	118	120	74	69	67	本発明
19	84	111	110	80	84	81	本発明
20	80	108	109	78	81	83	本発明

【0216】

上記表2の結果より、本発明の各試料は、低カブリ、高感度で、かつ、十分な最高濃度が得られ、更に、耐光性、保存安定性にも優れていることが分かる。ま

た、本発明の試料の階調 γ が2.5～5.0の範囲にあり、医用感光材料として適性を有していることが分かった。

【0217】

《光熱写真材料の評価－2》

上記作製した光熱写真材料（試料1、8、12、13、19）について、以下の方法にて銀色調の評価を行った。

【0218】

（銀色調の評価）

上記各試料に、上記と同様の方法で、光学濃度 D_{min} 、0.5、1.0、1.5となる条件で露光を施した後、熱現像処理を行い、未露光部を含む4段のウェッジ試料を作製した。この様にして作製した各ウェッジ濃度部をCM-3600d（ミノルタ株式会社製）を用いて、CIE 1976色空間における u^* 、 v^* および a^* 、 b^* の測定方法に従って、 u^* 、 v^* を算出した。その際、測定条件は光源としてF7光源、視野角を 10° として透過測定モードで測定を行った。横軸を u^* または a^* （緑～赤色）、縦軸を v^* または b^* （青～黄色）としたグラフ上に、 D_{min} の低濃度（光学濃度0.2）～高濃度（光学濃度1.5）について測定した u^* 、 v^* をプロットし、線形回帰直線を求めて R^2 乗値、切片、角度および傾きを算出した。

【0219】

上記線形回帰で求められる各特性値として、診断時に目が疲れない好ましい色調は、程良い黄色である。具体的には、上記測定した特性値として、下記の条件であることが好ましい。

【0220】

角度及び傾き：角度として45度に近づくほど、あるいは傾き（ $\tan \theta$ ）として1.0に近いほど、低濃度部～高濃度部の色調のバランスが好ましいことを表す

切片：+3～-3の範囲が好ましく、より好ましくは+2～-2の範囲である

R^2 乗値：1.0に近いほど、低濃度～高濃度での色変動や色バラツキが少なく、信頼性、精度が高いことを表す

更に、作製した銀画像について、目視評価を行い、下記の基準に従って、銀色調の判定を行った。

【0221】

◎：目視の診断のときに最適した銀色調である

○：目視の診断のときに支障のない銀色調である

×：目視の診断のときに目が疲れやすく、診断し難い銀色調である

以上により得られた結果を表3に示す。

【0222】

【表3】

試料No.	銀色調	傾き	角度	切片	R2乗値	備考
1	×	0.08	4.31°	-8.70	0.07	比較
8	○	0.39	21.29°	-6.32	0.79	本発明
12	◎	0.89	41.55°	-2.14	0.93	本発明
13	◎	1.09	47.48°	0.20	1.00	本発明
19	○	0.43	23.17°	-6.86	0.83	本発明

【0223】

表3より明らかなように、本発明の構成を有する各試料は、比較品に対し、色度図上の特性も、また目視観察においても、良好な銀色調を有していることが分かる。

【0224】

【発明の効果】

本発明により、高感度でカブリが低く、最高濃度が高い、また銀色調や画像保存性にも優れ、かつ現像処理時の環境安定性及び処理前の保存安定性が良好なレーザーイメージャー用及びイメージセッター出力フィルム用の銀塩光熱写真ドライイメージング材料及び画像形成方法を提供できた。



【書類名】 要約書

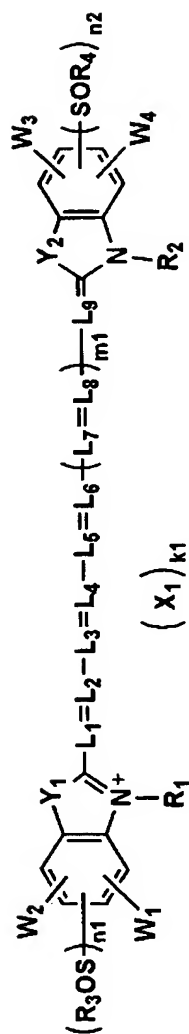
【要約】

【課題】 高感度で低カブリ、かつ画質安定性に優れた感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、特に、長期間保存された場合でも高感度及び低カブリを維持できる銀塩光熱写真ドライイメージング材料及び画像形成方法を提供する。

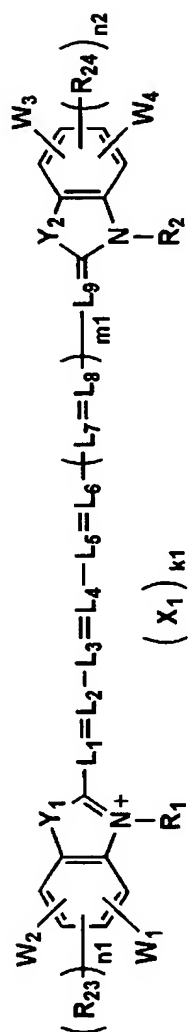
【解決手段】 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子と感光性ハロゲン化銀粒子を含む感光性乳剤、銀イオン還元剤、バインダー及び架橋剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該塗布乳剤は2種類のハロゲン化銀比率の違い乳剤からなる、また、下記一般式(1)、一般式(2)で表される増感色素を少なくとも1種含有することと、該感光性ハロゲン化銀粒子が、化学増感を施され、下記一般式(3)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化 1】

一般式(1)

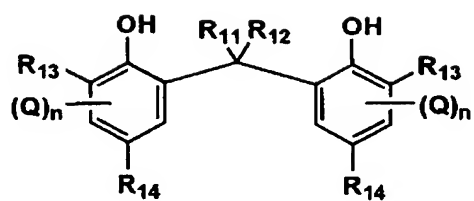


一般式(2)



【化 2】

一般式(3)



【選択図】

なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 0 2 7 2 6
受付番号	5 0 3 0 0 5 7 3 0 7 8
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 4 月 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 4月 7日

次頁無



特願 2 0 0 3 - 1 0 2 7 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 0 0 4 2 0]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカメディカルアンドグラフィック株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタエムジー株式会社